材料科学及测试技术丛书

电子衍射图

在晶体学中的应用

郭可信 叶恒强 吴玉琨 著

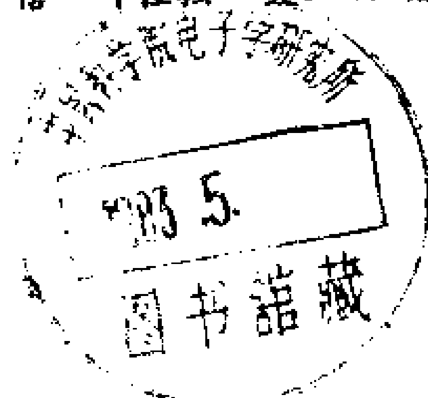
科学出版社

材料科学及测试技术丛书

电子衍射图

在晶体学中的应用

郭可信 叶恒强 吴玉琨 著



科学出版社

1983

内 容 简 介

在电子显微镜中，电子波与晶体材料相互作用而形成电子衍射图。通过对电子衍射图的分析，可以测定未知晶体的结构，并对材料进行显微结构分析，还可以在不同层次(放大倍数)下对物体内部形态及晶体缺陷等进行观察。电子衍射是研究晶体结构与取向的一种重要方法。

本书系统地介绍了电子衍射图的基本知识、原理、分析方法以及在结构分析方面的应用。全书分为两大部分：第一部分包括一至五章，在介绍晶体学基础和倒易点阵与晶体几何关系的基础上，讨论电子衍射图标定的各种方法。第二部分包括六至十章，介绍较复杂的孪晶、复相、菊池衍射、长周期结构的标定与强度分析。本书注重约化胞等新概念的引入，强调电子计算机在衍射图标定中的应用。

本书可供高等院校材料科学、晶体学等高年级学生、研究生和从事电子显微镜工作的科研、工程技术人员参考。

电子衍射图

在晶体学中的应用

郭可信　叶恒强　吴玉琨　著

责任编辑　顾锦梗

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1983 年 1 月第一版　　开本：787×1092　1/32

1983 年 1 月第一次印刷　　印张：16 1/4

印数：精 1—1,850　平 1—1,400　　插页：精 4　平 2

字数：373,000

统一书号：15031·460

本社书号：2899·15—2

定价：布脊精装：3.10 元

平　　装：2.55 元

材料科学及测试技术丛书

出　版　说　明

材料科学是现代技术的基础，是具有全局性的重要科学技术领域之一．往往在某些领域中由于材料的限制而影响了国民经济和国防现代化的进程．因此，必须把材料科学搞上去，为各个部门提供充足和优质的材料．出版这套材料科学及测试技术丛书，目的在于促进科学技术人材的培养，为提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平服务．本丛书从内容上分为材料科学与测试技术两部分．材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理．读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及有关专业的高等院校师生．在编写方法上，我们力求丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解；同时也要反映国外的最新经验和成果．

通过丛书的出版，我们不仅期望对我国的材料科学与技术的发展能起到一定的推动作用，并且对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要．

材料科学及测试技术丛书编辑委员会

1979年10月

材料科学及测试技术丛书

序

1927 年的著名电子衍射实验不但证明了电子的 波动性，从而为发展电子显微镜指明了方向，并为建立电子衍射这一新的学科开辟了道路．自从五十年前第一台电子显微镜问世以来，电子衍射一直是发展晶体的电子显微学的理论基础，而电子显微镜的发展又为开展多种电子衍射实验（如微 束 电子衍射，汇聚束电子衍射，小角度电子衍射等）创造了条件，二者互相促进共同提高，使对晶体的象的观察与结构分析密切结合在一起．五十年代中期的薄晶体双光束衍衬象与点阵象实验使人们得以直接观察晶体中的位错、层错 等缺陷．七十年代初的多光束高分辨结构象实验进一步使人们能在原子尺度直接观察晶体结构的二维投影，甚至可以分辨单个原子．近些年来分析电子显微学正方兴未艾，可以对 10—20 埃范围的物质进行成分分析与超微电子衍射实验．由此 可见，五十年来的发展已经使电子显微镜成为一个研究固体微观形貌、晶体结构及化学组成的综合仪器，对包括固体物理、固体化学、固体电子学、材料科学、矿物地质、晶体学等在内的固体科学的发展正起着越来越大的作用．

显然，为了能充分利用一台现代电子显微镜提供的各种实验可能性以及正确分析实验结果，电子衍射是不可缺少的基础知识．甚至可以概括地说，电子衍射知识掌握得越多，电子显微镜的各种功效才能发挥得越好．本书就是为了这个目的撰写的，希望能给从事固体科学研究的电镜工作者建立一个有关电子衍射的扎实基础．前五章是基本原理，包括晶体学基础、倒易点阵、电子的散射与衍射以及电子衍射图的标定，也可供与固体科学有关的各学科的高年级学生、研究生以

及科研工作者学习．后五章是应用部分，读者可以各取所需，不一定按章节顺序阅读．

电子衍射有两个明显特点：一是电子波长短，衍射角小，因此单晶的电子衍射斑点坐落在一个二维网格的格点处，相当于一个二维倒易点阵平面的投影，非常直观地显示晶体的几何学特征；二是电子散射强，衍射的动力学效应明显，一则衍射强度的计算比较复杂，二则轻元素的贡献要比X射线衍射明显得多．本书主要讨论电子衍射的几何关系，也就是电子衍射图的特征，如第五至第九章的高阶劳厄带、孪晶、取向关系，菊池衍射，高层结构等，只是在最后一章才简单介绍电子衍射的强度分析，特别是氢、碳等轻元素原子位置的测定．

根据我们的经验，初学者学习电子衍射图遇到的主要困难还是晶体学基础知识不够，而一般的X射线晶体学教课书对此又缺乏较详尽的叙述，因此我们在第一、二章中用较多的篇幅讨论点阵、点群、空间群、晶带以及倒易点阵的基本概念．其中有关约化胞一节比较烦琐，初学者可略去，但这绝不意味着约化胞不重要．恰恰相反，约化胞的选法是唯一的，因此它在晶体分类及点阵几何学方面的应用越来越显得重要．这方面的系统资料不多，我们在本书中作了详细介绍．

近几年来汇聚束电子衍射与微束电子衍射发展很快，本书未能包括在内，实为遗憾，愿在今后再版时充实这些内容．

本书的第一稿曾作为学习材料于1975--1977年分两册铅印发行，得到广大读者的支持并提出许多很好的修改建议．但错误之处仍在所难免，衷心欢迎读者指出，以便今后改正．

我国的科学事业正在蓬勃开展，电子显微镜的应用日趋广泛，如果本书能在提高我国电子显微学水平方面起到一点作用，我们就感到满意了．

著　者 1980年于沈阳

目　　录

第一章 晶体学基础

1.1 引 言

电子衍射是研究晶体结构与取向的一种重要方法，因此有必要在讨论电子衍射图这一主题之前首先对晶体学的基础知识作一简单介绍，特别是其中与电子衍射密切有关的部分．晶体对电子的衍射可以看作是点阵平面对入射电子束的反射（布喇格方程），而单晶的电子衍射图实际上又与倒易点阵的一个二维截面相当，衍射斑点的分布与倒易阵点在倒易点阵平面上的分布相似．因此本章讨论的重点是点阵的几何关系，并且先从二维的平面点阵开始(1.2节)，这一方面是由于二维平面点阵的几何关系比较简单，易于阐明，另一方面是由于它与电子衍射图有许多共同特征，可以作为理解电子衍射图的入门向导．为了使初学者了解晶体中各种类型对称的性质和作用，先从平移对称与点对称的相互制约导出十种二维点群及五种平面点阵，接着再从它们的互相补充导出十七种平面对称群，简称平面群．这是二维平面中可能有的全部对称内容，三维空间中的各种类型对称及其不同方式的结合原则上与此相同，只不过更为复杂而已．掌握了二维平面中的点阵、点群、平面群的相互关系，就不难理解三维空间中的对称关系．

晶体是物质在三维空间中的有规则的周期性排列，而晶体中原子对电子的散射也只有在三维晶体中才构成明锐的衍射斑点（劳厄条件），因此在1.3节中对三维的空间点阵作了

比较详细的讨论. 对 14 种布喇菲点阵的推导,除了说明对称元素的作用外, 还强调它是由二维的点阵平面堆垛而成的. 后一点对于理解单晶电子衍射图中的高阶劳厄带(见 5.2.3 节)等与二维倒易点阵平面的堆垛有关的现象是很有用的.

在上述 14 种布喇菲点阵中, 除三斜点阵外, 其它点阵都包含有旋转或反映对称关系, 单胞的选择由这些对称元素所确定, 习惯选法已有明文规定, 一般只有一种. 但是, 在不考虑这些对称元素的情况下, 这些点阵中基胞的选法是任意的, 一如三斜点阵一样. Niggli[1] 根据代数式中正二次型的约化条件, 对基胞的选法作了严格的规定, 这种基胞称为约化胞(reduced cell) 或 Niggli 胞[2]. 引入约化胞概念, 不但能唯一地确定三斜点阵中单胞的选法, 并有助于在点阵未知情况下标定单晶电子衍射图, 同时确定晶体的点阵(见 5.4 节). 除了 Niggli 的原著外, 文献中尚无关于约化胞的详细记载, 因此在 1.4 节中对约化条件和约化胞类型作了比较详细的讨论.

下面主要用对称图像及推理的方法讨论晶体学的几个侧面, 既不严格, 也不全面, 目的是为以后讨论电子衍射的几何特征奠定基础. 有关点阵几何的矢量分析留待第二章引入倒易点阵后再加以讨论(2.3 节). 关于晶体学的比较系统而全面的介绍见有关专著[3-8].

1.2 二维晶体

1.2.1 平移对称

晶体的宏观特征在外形上表现为晶面、晶棱的对称性和晶面夹角的守恒性, 这是物质在晶体内部的规则排列的反

映．晶体的微观特征是组成晶体的原子、分子或原子集团在三维空间中的有规则的周期性排列．图 1.1 a 是一个虚拟的二维晶体的一部分，它的结构可以看作是相同的结构单元的周期性重复，既包括这个结构单元内的原子种类、数目、位置及相互关系，也包括这个结构单元在平面上的重复出现规

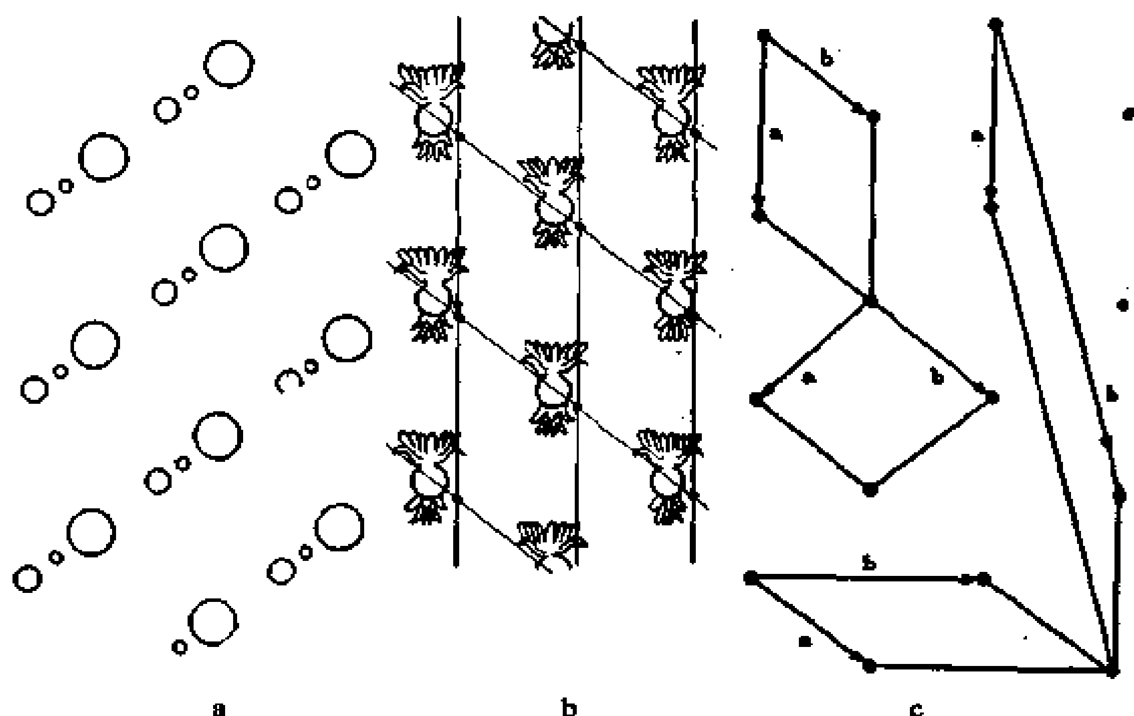


图 1.1　二维平移对称　a．虚拟的二维原子排列　b．墙纸图案　c．斜交点阵中单胞的不同选法

律．在任一方向物质的周期性地重复出现称为平移对称．如果我们的目的是考察这种平移对称特征，而不是每个结构单元的具体组成和内部结构，就可以用在这个方向上的一列等同间距的点表征这种平移对称特征．每个点代表一个结构单元，点的间距就是它在这个方向上重复出现的周期(图 1.2)．这种一维的平移对称可用平移矢量 a 表示之．在一个平面上物质的周期性地重复出现可用排列在平行网格上的点来描述，如图 1.1 a 所示的二维晶体中物质的周期性重复出现规律可用图 1.1c 的二维点列表征．这种二维点列构成一

个平面点阵，这些点称为阵点．共轭平移矢量是指以一个阵点为原点的平移矢量，共轭初基平移矢量是指由此构成的平行四边形(三维情况是一个平行六面体)只包含一个阵点．如选 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ 为这个平面点阵的共轭初基平移矢量，则从原点到任一阵点的平移矢量或点阵矢量是

$$\mathbf{r}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}, \tag{1.1}$$

u，v 是任意整数．如对u，v 取包括 0 在内的所有正、负整数值，就得出一个二维平移群，通过这种平移操作得到的阵点构成一个无穷尽的平面点阵．

显然，每个阵点代表相同的内容，这些阵点在相同的取向有相同的环境，由这些阵点构成的点阵的作用是显示物质的二维周期性排列或平移对称关系．阵点和点阵的作用也仅仅如是．因为我们对阵点所代表的内容(如组成和结构)是一无所知的．在最简单的情况下，它仅代表一个原子；稍微复杂一点，它代表一个分子；在更复杂的情况下，它可以代表由几百甚至上千个原子组成的原子集团．为了说明点阵仅表征平移对称关系，我们选了图 1.1b 所示的图案，它的周期性重复出现规律与图 1.1a 的二维晶体相同，因此也可以用图 1.1c 所示的平面点阵表征它的平移对称关系．由此可见，点阵并不是晶体结构，而只是其中的平移对称．从点阵出发，赋予每个阵点以结构内容就得出晶体结构；反之，从晶体结构中抽出平移对称元素并以阵点表示之就得出点阵．从(1.1)式可以看出，阵点是由平移矢量给出的，而矢量的要素是它的方向和模，与起点和终点无关．因此阵点位置的选择是无关紧要的，既可以如图 1.1a 那样选在一个原子的中心，也可以选在图中任一点上，每种选法都满足(1.1)式所代表的平移对称关系．一般我们总是把阵点放在对称性较高的点处．平面点阵中各个阵点都是等同的，因此可任选其中之一为原点，由此引

出的两个初基矢量 **a**，**b** 决定一个平行四边形，构成一个基胞(图 1.1c)。每个基胞只包括一个阵点(平行四边形四个角上有四个阵点，但都与相邻的基胞共有，合起来只相当一个阵点。图 1.1c 中的一些平行四边形是由这些初基平移得出的，其中只有一个阵点)，它是晶体的最小重复单元，根据初基平移矢量 **a**，**b** 把基胞在平面上排列，就构成一个二维晶体。在点阵中，初基共轭平移矢量无特殊规定，基胞就有无穷多个选法，图 1.1c 中仅给出其中的几种，这些基胞的边长和夹角都不全相同。换句话说，基胞的选法不是唯一的。

为了能唯一地确定基胞的选法，一种作法是加一些人为的规定，如约化胞。在二维点阵中，约化条件比较简单，选最短的点阵矢量为初基矢量 **a**，不与它在一条线上的次最短的点阵矢量为初基矢量 **b**。这就要求由 **a**，**b** 构成的基胞在面对角线方向的点阵矢量 $\mathbf{a}\pm\mathbf{b}$ 的长比 **b** 长(**a**，**b** 间的夹角为锐角选 $\mathbf{a}-\mathbf{b}$；若为钝角选 $\mathbf{a}+\mathbf{b}$)。从 $|\mathbf{a}\pm\mathbf{b}|\geqslant b$ 不难得出

$$|\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}|\leqslant\frac{1}{2}a^2\leqslant\frac{1}{2}b^2. \tag{1.2}$$

如果 $|\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}|>\frac{1}{2}a^2$，则在短面对角线方向的点阵矢量 $\mathbf{a}\pm\mathbf{b}$ 就会比 **b** 短，可以用它作为新的基胞的初基矢量 **b**。如此继续下去，直到得出满足(1.2)式的约化胞为止。约化胞的选法是唯一的，因此可以用它来表征一个二维点阵平面或倒易点阵平面上阵点分布的特征，这对电子衍射图的分析是很有用的，见 5.3 节。关于三维约化胞的条件见 1.4 节。

另一种确定基胞或多重胞(单胞中包括一个以上的阵点)的选法是利用点阵的点对称关系，如布喇菲胞，这将在下节中讨论。

1.2.2 点 对 称

晶体中物质的有规则的周期性排列，除了表现为平移对称外，还表现为围绕一个点的多次重复出现的旋转对称(图1.3)和反映对称(图1.4)。在旋转对称中，$\alpha=360°/n$，α是每次重复需旋转的角度，n表示旋转一周中重复出现的次数。旋转操作或旋转轴用数字表示，例如1指旋转360°才复原，实际上是无旋转对称。4指旋转360°重复4次或每旋转90°重复一次，这就要求阵点所代表的内容具有这种4次旋转对称性。显然，这种对称不改变向指关系，如原来是顺时针向指，旋转后仍然是顺时针向指(见图1.3)。

如果不考虑点阵的平移对称，围绕一个点的旋转对称可以是任意的。但是点对称与平移对称都不是单独存在而是共存于点阵中，它们相互协调，彼此制约。这就使旋转对称操作只有1，2，3，4，6五种，简单说明如下。

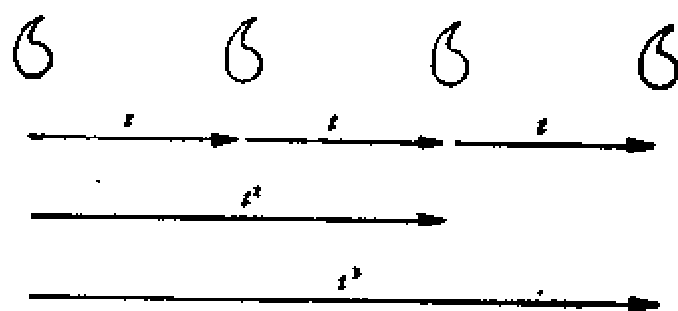


图 1.2 平移对称

图1.5中有一列阵点A，间距为a。绕阵点A_1反时针作$n\alpha=360°$的旋转使阵点A_2复原，旋转α角把A_2转到A_1'。绕阵点A_2反时针旋转$(n-1)\alpha$，相当于顺时针旋转α角，把阵点A_1转到A_2'。阵点A_1'，A_2'构成一个新的点列，只有当A_1'与A_2'的间距是A_1与A_2的间距a的整数倍q时，旋转

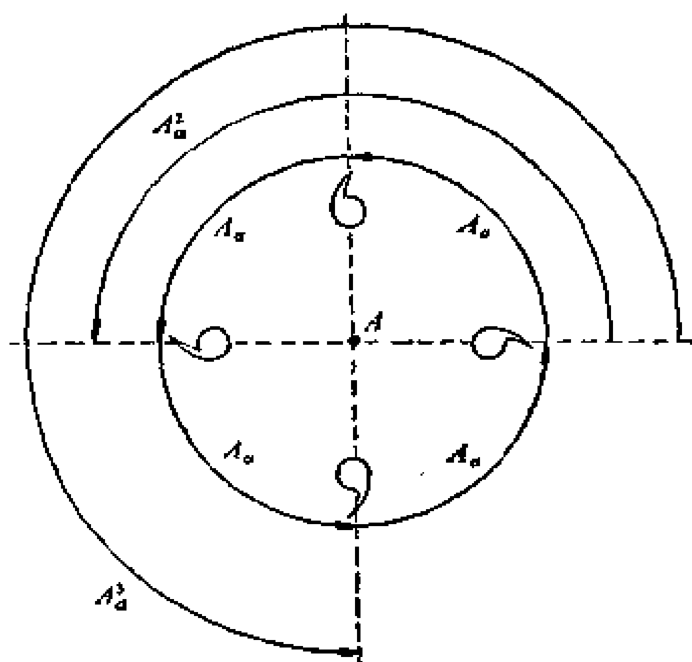


图 1.3 绕 A 的旋转对称

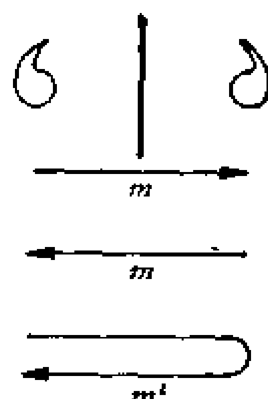


图 1.4 相对于镜线（面）m 的反映或镜象对称

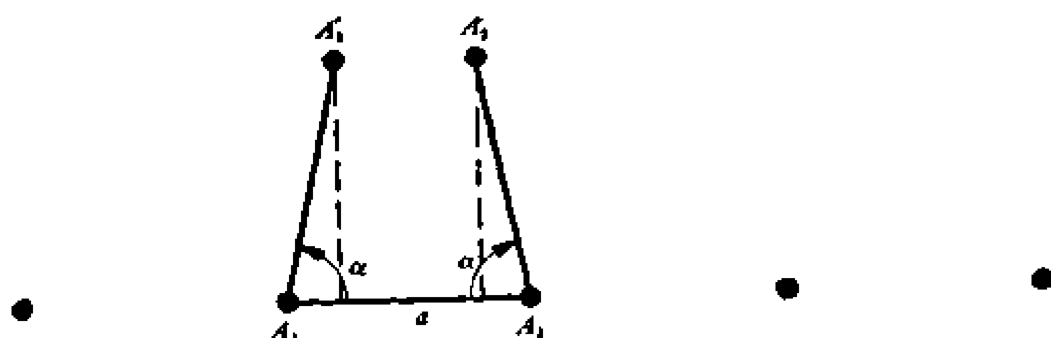


图 1.5 点列 A 经旋转对称操作后产生点列A'

对称才能与平移对称共存于同一点阵中，因此有

$$a-2\,a\cos\alpha=qa. \tag{1.3}$$

在 $\bar{1}\leqslant\cos\alpha\leqslant 1$ 的范围内，n 及 α 只有下列五种解：

q	-1	0	1	2	3
$\cos\alpha$	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1

α	0°	60°	90°	120°	180°
n	1	6	4	3	2
旋转轴符号	无	⬢	■	▲	⬮

这是点阵的平移对称对于旋转轴这种点对称施加的限制.

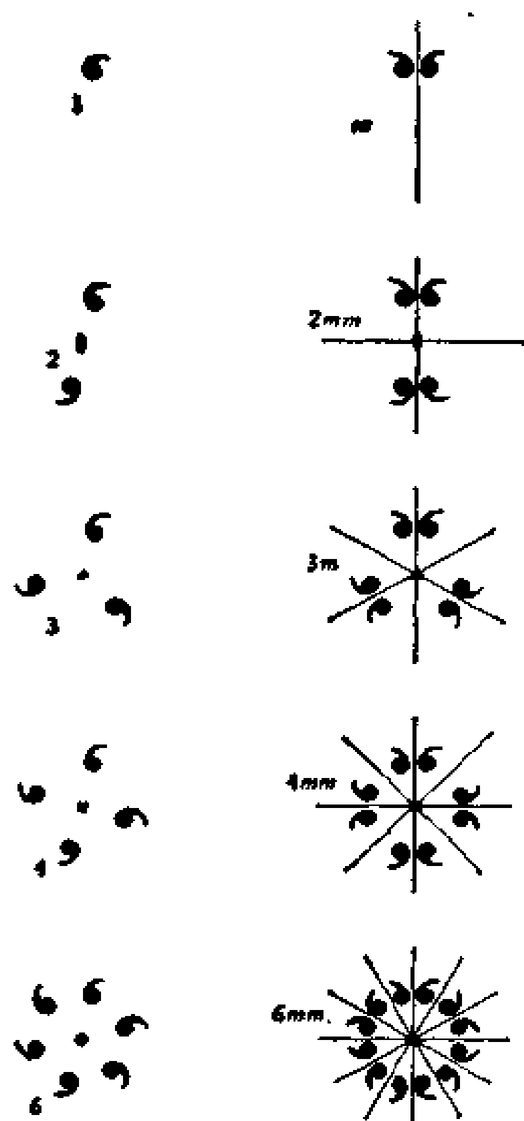


图 1.6 十种平面点群

平面中的另一种对称关系是面对一根镜线（实际上是与此平面正交的镜面 m）的反映或镜象对称(图1.4). 与平移对称和旋转对称不同,这种对称改变向指关系,如原来是顺时针向指，经过反映成镜象，就变为反时针向指,反之亦然,有如左右手互成镜象反映一样. 当然，两次反映会使向指复原. 镜线和镜线反映操作用 m 表示.

把五种旋转对称与反映对称结合起来得出十种点对称群或平面点群(图 1.6). 值得指出的是，当旋转轴是偶次轴时,除了原来的一套由旋转对称联系起来的镜线 m 外，还另外产生一套新的镜线 m，如 $2mm$, $4mm$，$6mm$. 反之，两个正交的镜线相截成 mm，也会在截线处产生一个二次轴. 当旋转轴为 2，4，6 次时，两套镜线 mm 间的夹角分别是 90°，45°，30°.

点群在宏观上表现为晶体外形的对称. 过去，晶体学以

研究晶体外表形貌的几何关系为主，习惯将晶体按点群分为晶类。

1.2.3 平面点阵

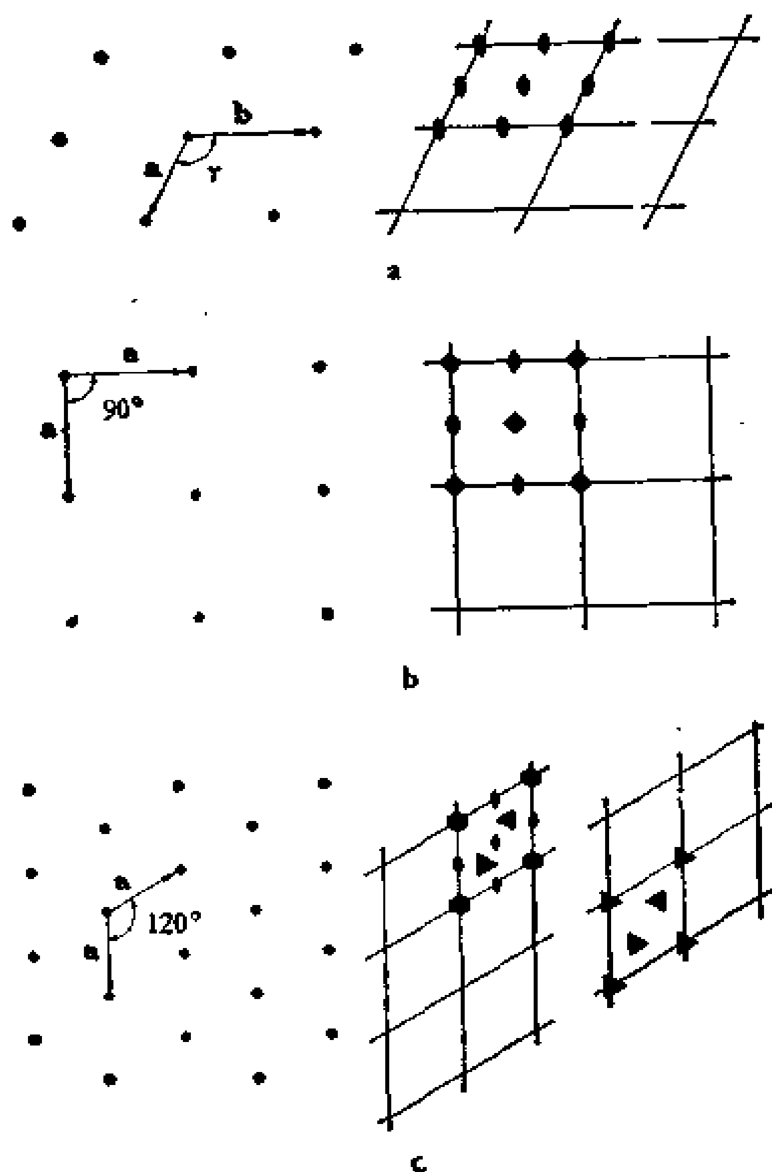
上一节指出，由于点阵的平移对称对于旋转对称施加的限制，旋转轴只能有 1，2，3，4，6 五种。下面再反过来看看旋转及镜面等点对称元素对点阵的约束。

如果不考虑点群对称，平移对称和平面点阵不受任何约束，基胞的边长和夹角可以是任意值，这是一个斜交的平行四边形(图1.7a)．平面点阵本身具有 2 次旋转对称特征，绕一个阵点或两个阵点的中心为轴旋转 180°仍与原点阵相重，因此 1 或 2 次旋转对称都能容纳在这种点阵中(表 1.1)，但是 3，4 及 6 次旋转对称就显然与这种平移对称不相容。为了能容纳 4 次旋转对称就需要有一个正方点阵，两个初基平移矢量长度相等，夹角为 90°．不但在每个阵点处有四次旋转对称，并且在正方形的中心诱导出一个新的四次轴，在两个阵点之间诱导出新的 2 次轴(图 1.7 b)。图 1.8 a 是合金相密堆结构中常见的一种密排层结构，金属原子组成三角形和四方形构成的网格，围绕一个格点的多边形的顺序是 3.3.4.3.4，简写为 3^2.4.3.4。这种结构要求一种正方点阵，每个阵点周围的四个原子显示 4 次旋转对称，此外这些原子还构成一些新的旋转对称关系，与图 1.7 b 右图给出的完全一致．

同理，为了能容纳 3 和 6 次旋转对称就需要一个由等边三角形构成的六角点阵，单胞的两个边长相等，夹角为 120°(图 1.7 c)。夹角为 120° 本是 3 次旋转对称特征，由于点阵本身具有 2 次旋转对称，因此它也显示 6 次旋转对称．图 1.8 b是另一种常见的密排层结构，金属原子组成三角形和六角形

交织在一起的3.6.3.6网格，每个阵点周围有呈六次分布的原子群，它们之间还有一些如图1.7c右图所示的六次及三次旋转对称关系.

与旋转对称一样，镜线反映这种点对称也对点阵的平移对称有一定约束. 镜线 m 及 mm 能容纳在正方及六角点阵中，因此点群 $4\,mm$，$3\,m$，$6\,mm$ 也能分别容纳在这些点阵中. 但是 m 及 mm 与斜交点阵是不相容的，它们对平移对称的约束产生两种新的矩形点阵，简述如下.



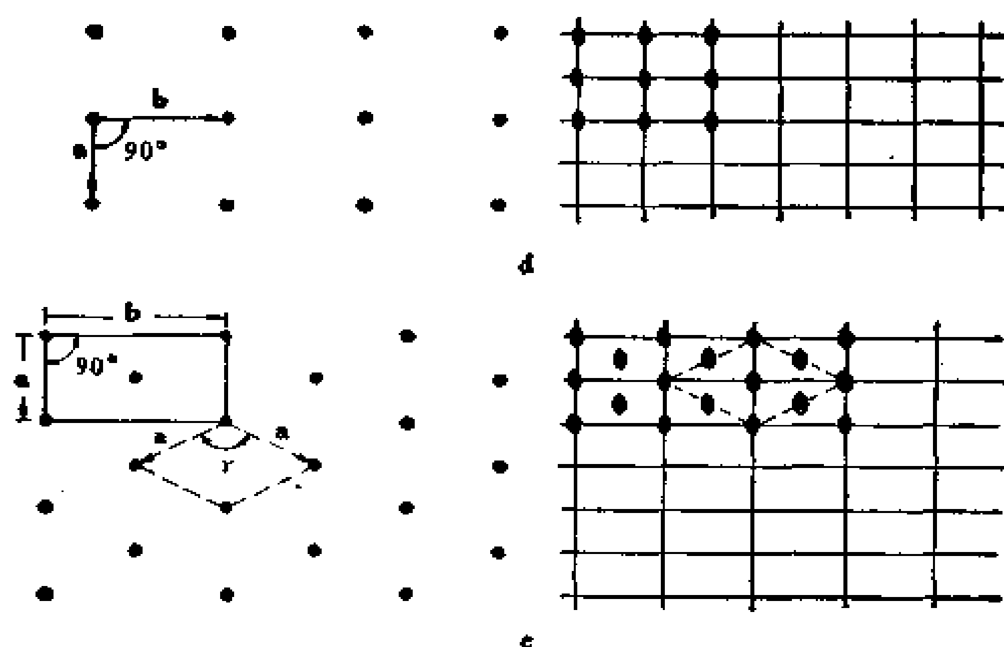


图 1.7 五种平面点阵及与其正交的旋转轴

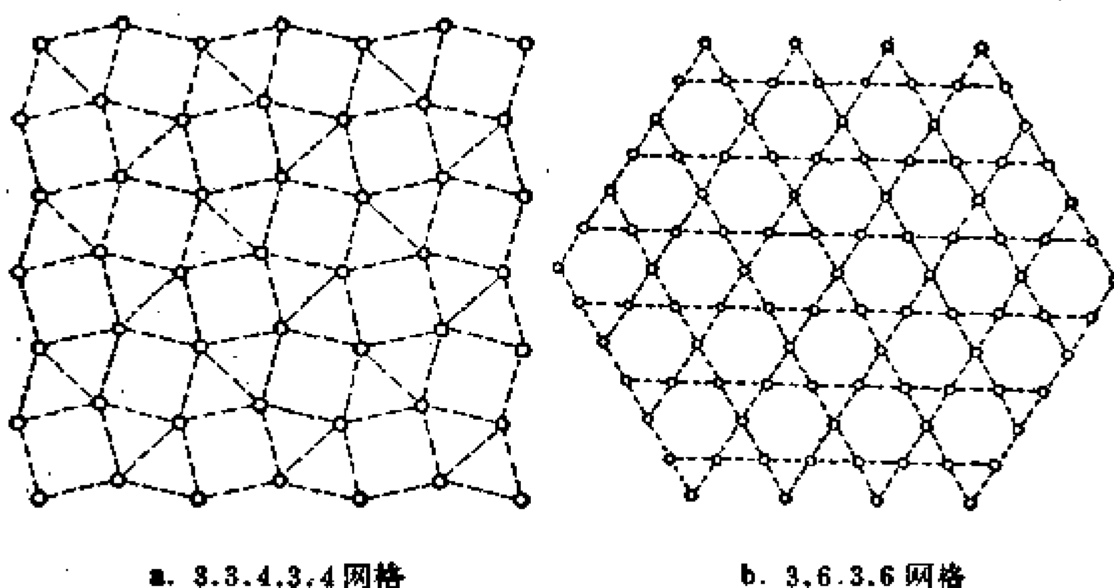
⧫ 二次轴； ▲ 三次轴； ◆ 四次轴； ⬢ 六次轴

表 1.1 五种二维布喇菲点阵

图	点　　阵	惯用单胞	轴与夹角	晶系	点对称
1.7a	斜交点阵 *p*	平行四边形	$a \neq b, \gamma \neq 90°$	斜交	1，2
1.7d 1.7e	矩形点阵 *p* *c*	长方形	$a \neq b, \gamma = 90°$	矩形	1*m*，2*mm*
1.7b	正方点阵 *p*	正方形	$a = b, \gamma = 90°$	正方	4，4*mm*
1.7c	六角点阵 *p*	六角形	$a = b, \gamma = 120°$	六角	3，3*m*，6，6*mm*

≠表示有可能相等

在一列阵点中引入垂直的镜线 m 只有两种可能性，一是通过阵点 A, A'（图 1.9 a），一是在两个阵点 A，A' 的中垂面位置（图 1.9 b），只有这样才能同时满足点阵的平移对称和镜线 m 的反映对称．把这些点列合併起来构成平面点阵不外是图 1.9 c 及 d 两种组合，前者是简单矩形或长方点阵



a. 3.3.4.3.4 网格　　　　b. 3.6.3.6 网格

图 1.8　密堆合金结构中常见的两种密排层

p(图 1.7 d)，后者是菱形点阵，但更常用的是非初基的 c 心矩形点阵(图 1.7 e)。除了引入的与 A 或 A' 点列正交的镜线 m 以及在这些镜线之间诱导出的新的镜线外，如果还存在有 2 次旋转对称，2 与 m 结合成 $2m$ 后变成 $2mm$，还在与点列 A 或 A' 的平行方向产生新的一套镜线。c 心矩形点阵一则能明显地显示 m 或 $2mm$ 点群对称特征，二则夹角为 90°，点阵几何关系比较简单，因此一般选用这个有两个阵点(坐标是 0,0 及 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$)的非初基点阵，而不用菱形初基点阵。这种现象在三维布喇菲点阵及其单胞中是较为普遍的。

表 1.1 简要地概括五种二维布喇菲点阵的特征。我们常用单胞的初基矢量 **a**，**b** 作为坐标轴 x，y 方向的初基矢量，由坐标轴关系得出的晶系有四种。简单矩形点阵 p 与 c 心矩形点阵同属于矩形晶系，其它三种晶系中仅有一个简单点阵 p。

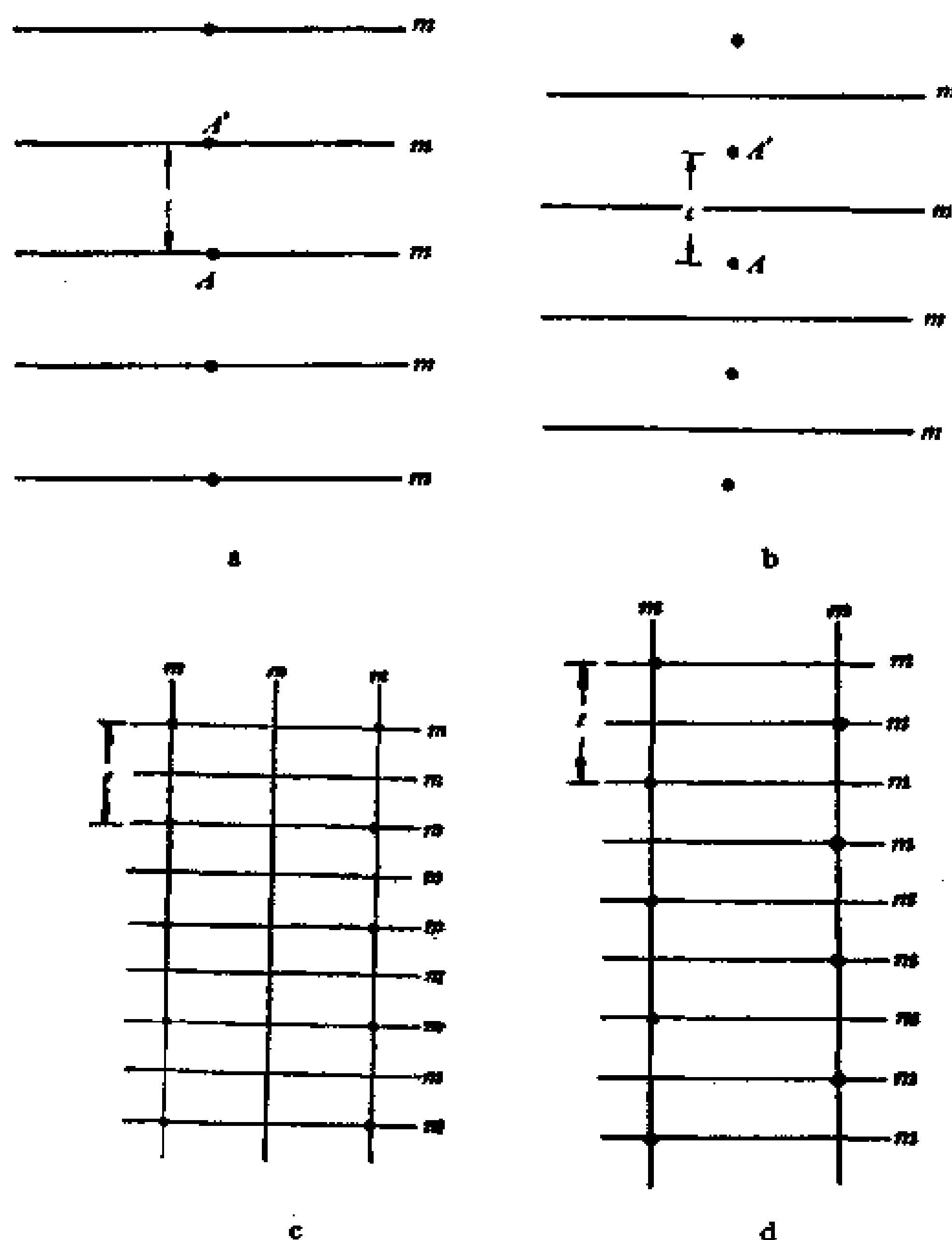
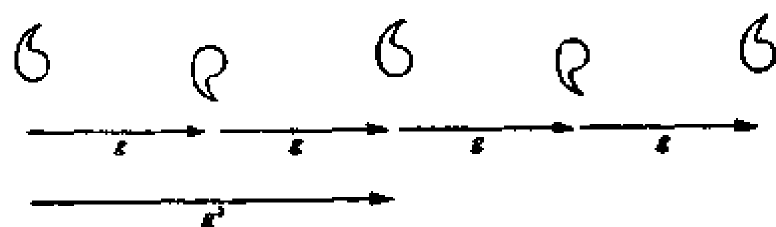


图 1.9 一列阵点中引入镜线 m 的两种可能性(a,b)以及这些点列的组合

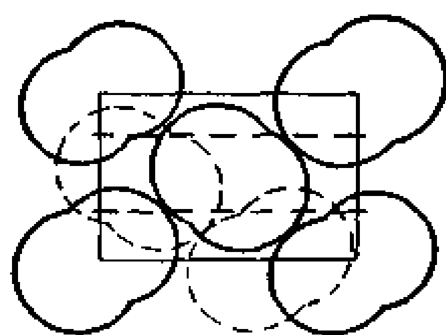
1.2.4 平 面 群

在前两节中我们讨论了点对称与平移对称的相互制约，以及由此产生的对点群和平面点阵的限制。另一方面，点对

称和平移对称还有相辅相成的一面，这两种对称的结合还会产生新的对称关系. 有些我们已在前面谈到了，如平移对称会在通过两个阵点的二次轴或镜线间诱导出新的二次轴或新的镜线，这是原有的点对称元素的增殖. 此外，镜线与平移这两种对称元素的结合还会产生滑移反映这种新的复合对称元素，镜线不再是单纯的反映，而是带有平移的滑移镜线 g，用虚线表示. 它的特点是每经 ½ 单位平移就进行一次镜线反映，这就会在单位平移过程中连续进行两次反映操作，向指不变，满足平移对称的重复条件（图 1.10 a）. 互成镜象的两个质点不是静止不动地面对镜线成对的存在，而是错开½平移单位的镜象. 在晶体结构中，滑移反映是一种常见而重要的对称元素，因为它能比较有效地利用空间（在二维晶体中是平面），满足密堆的要求. 图1.10 b中有两个分子，利用滑移反映对称关系密排在一个单胞中，这是单纯的平移或镜线反映所



a. 滑移反映 g



b. 利用它产生的密堆结构

图 1.10

达不到的，如图 1.10 b 中虚线所示的分子．滑移反映是一种微观对称元素，它的平移仅是单胞边长的一半，这种微小的滑移在宏观上是察觉不到的，在外观上表现为单纯的镜线反映．

由此可见，把二维点群与平面点阵结合起来，除了原有的对称元素的增殖，还会产生新的滑移反映对称操作，平面群就是所有这些对称元素的集合以及它们在平面上的配置．平面群的推导方法是把相容的平面点群加到相应的平面点阵中，再找出由这种结合而产生的所有新的对称元素，共得出十七种平面群，如图 1.11 所示[9]．每个平面群用两个图表示，左边是由平面群的对称元素联系起来的等效点的分布图，右边是对称元素的配置图．图上边是平面群的序号，平面群的简短和完全符号，点群符号和晶系．平面群的完全符号由点阵符号（p 或 c）和点群符号合并组成，不过在有滑移反映的情况下，用 g 代替 m，如 $p4mg$．将完全符号中的不必要的符号略去，就得出常用的简短符号．图下边是原点的点对称和等

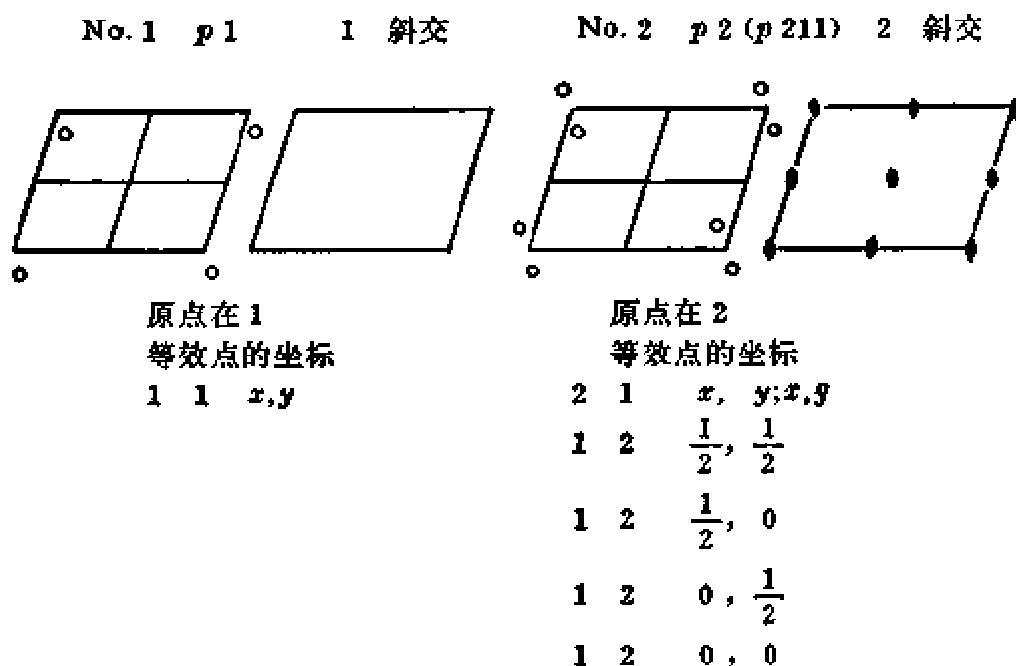
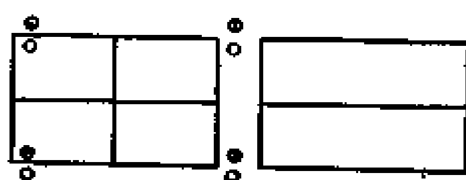


图 1.11 17 种平面点群．图上边是平面群序号，简短的和完全的符号，点群符号，晶系．图下边是原点的点对称，等效点坐标下面三列分别是等效点的数目，点对称和坐标（x，y 的单位是单胞的边长 a，b）

No. 3 $pm(p1m1)$ m 矩形



原点在 m

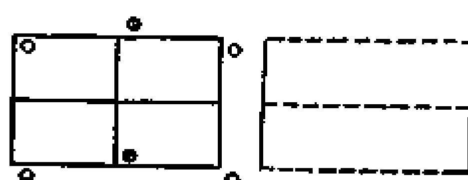
等效点的坐标

2 1 $x, y;\ \bar{x}, y$

1 m $\frac{1}{2}, y$

1 m $0, y$

No. 4 $pg(p1g1)$ m 矩形

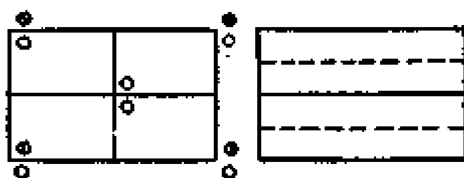


原点在 g

等效点的坐标

2 1 $x, y;\ \bar{x}, \frac{1}{2}+y$

No. 5 $cm(c1m1)$ m 矩形



原点在 m

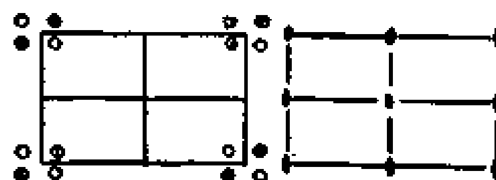
等效点的坐标

$\left(0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$

4 1 $x, y;\ \bar{x}, y$

2 m $0, y$

No. 6 $pmm(p2mm)$ mm 矩形



原点在 2 mm

等效点的坐标

4 1 $x, y;\ \bar{x}, y;\ \bar{x}, \bar{y};\ x, \bar{y}$

2 m $\frac{1}{2}, y;\ \frac{1}{2}, \bar{y}$

2 m $0, y;\ 0, \bar{y}$

2 m $x, \frac{1}{2};\ \bar{x}, \frac{1}{2}$

2 m $x, 0;\ \bar{x}, 0$

1 mm $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

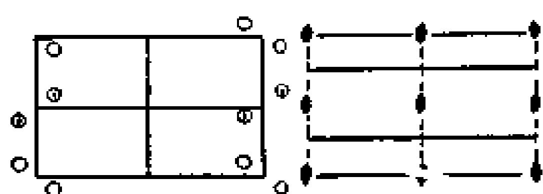
1 mm $\frac{1}{2}, 0$

1 mm $0, \frac{1}{2}$

1 mm $0, 0$

图 1.11（续）

No. 7　*pmg*(*p*2*mg*)　*m*　*m*矩形



原点在 2

等效点的坐标

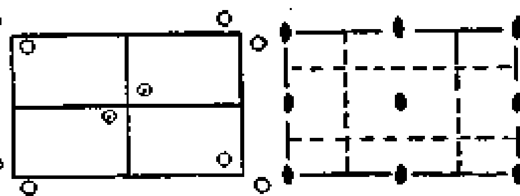
4　1　$x, y;\ \bar{x}, \bar{y};\ \frac{1}{2}+x, \bar{y};\ \frac{1}{2}-x, y$

2　*m*　$\frac{1}{4}, y;\ \frac{3}{4}, \bar{y}$

2　2　$0, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2　2　$0, 0;\ \frac{1}{2}, 0$

No. 8　*pgg*(*p*2*gg*)　*mm*　矩形



原点在 2

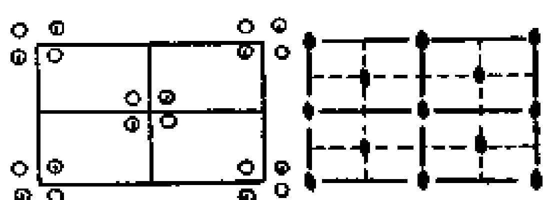
等效点的坐标

4　1　$x, y;\ \bar{x}, \bar{y};\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y$

2　2　$\frac{1}{2}, 0;\ 0, \frac{1}{2}$

2　2　$0, 0;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

No. 9　*cmm*(*c*2*mm*)　*mm*　矩形



原点在 2*mm*

等效点的坐标

$\left(0, 0;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) +$

8　1　$x, y;\ \bar{x}, y;\ \bar{x}, \bar{y};\ x, \bar{y}$

4　*m*　$0, y;\ 0, \bar{y}$

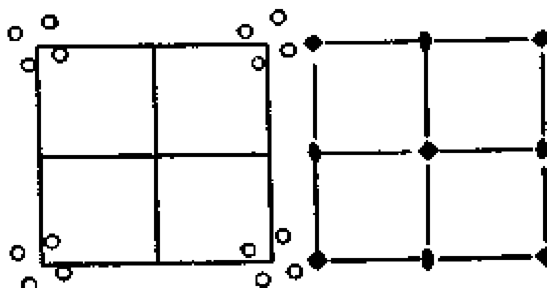
4　*m*　$x, 0;\ \bar{x}, 0$

4　2　$\frac{1}{4}, \frac{1}{4};\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

2　*mm*　$0, \frac{1}{2}$

2　*mm*　$0, 0$

No. 10　*p*4　4　正方



原点在 4

等效点的坐标

4　1　$x, y;\ \bar{x}, \bar{y};\ y, \bar{x};\ \bar{y}, x$

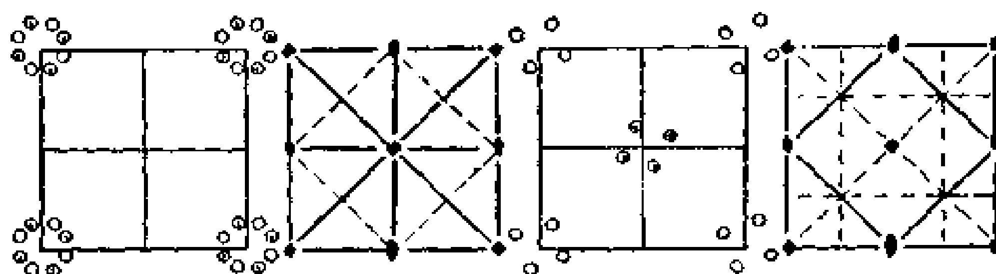
2　2　$\frac{1}{2}, 0;\ 0, \frac{1}{2}$

1　4　$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1　4　$0, 0$

图 1.11（续）

No. 11　$p4m(p4mm)$　$4mm$　正方　No. 12　$p4g(p4gm)$　$4mm$　正方



原点在 $4mm$

等效点的坐标

8　1　$x, y;\ \bar{x}, \bar{y};\ y, \bar{x};\ \bar{y}, x;\ \bar{x},$

$y;\ x, \bar{y};\ \bar{y}, \bar{x};\ y, x$

4　m　$x, x;\ \bar{x}, \bar{x};\ \bar{x}, x;\ x, \bar{x}$

4　m　$x, \frac{1}{2};\ \bar{x}, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}, x;$

$\frac{1}{2}, \bar{x}$

4　m　$x, 0;\ \bar{x}, 0;\ 0, x;\ 0, \bar{x}$

2　mm　$\frac{1}{2}, 0;\ 0, \frac{1}{2}$

1　$4mm$　$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1　$4mm$　$0, 0$

原点在 4

等效点的坐标

8　1　$x, y;\ y, \bar{x};\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y;$

$\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x;$

$\bar{x}, \bar{y};\ \bar{y}, x;\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y;$

$\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x$

4　m　$x, \frac{1}{2}+x;\ \bar{x}, \frac{1}{2}-x;$

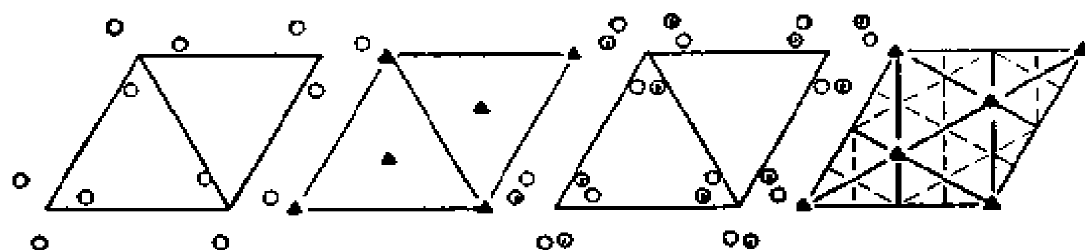
$\frac{1}{2}+x, \bar{x};\ \frac{1}{2}-x, x$

2　mm　$\frac{1}{2}, 0;\ 0, \frac{1}{2}$

2　4　$0, 0;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

图 1.11（续）

No. 13　$p3$　3　六角　　　　　　No. 14　$p3m1$　$3m$　六角



No. 13

原点在 3

等效点的坐标

3	1	$x, y; \bar{y}, x-y; y-x, \bar{x}$
1	3	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$
1	3	$0, 0$

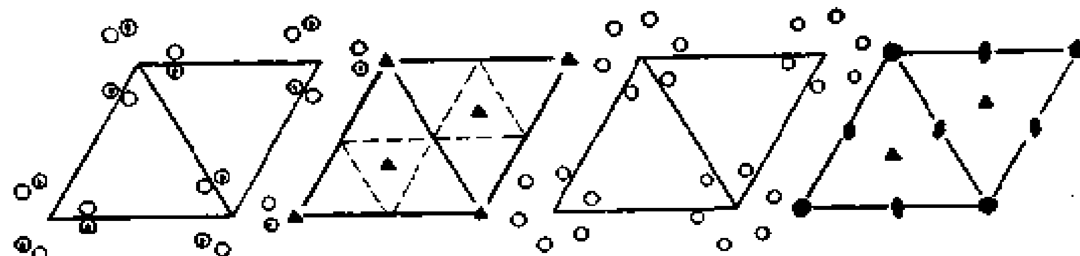
No. 14

原点在 $3m$

等效点的坐标

6	1	$x,y;\bar{y},x-y;y-x,\bar{x};$
		$x,x-y;y-x,y;\bar{y},\bar{x}$
3	m	$x,\bar{x};x,2x;2\bar{x},\bar{x}$
1	$3m$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$
1	$3m$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$
1	$3m$	$0,0$

No. 15　$p31m$　$3m$　六角　　　　　　No. 16　$p6$　六角



No. 15

原点在 $31m$

等效点的坐标

6	1	$x,y;\bar{y},x-y;y-x,\bar{x};$
		$y,x;\bar{x},y-x;x-y,\bar{y}$
3	m	$x,0;0,x;\bar{x},\bar{x}$
2	3	$\frac{1}{3},\frac{2}{3};\frac{2}{3},\frac{1}{3}$
1	$3m$	$0,0$

No. 16

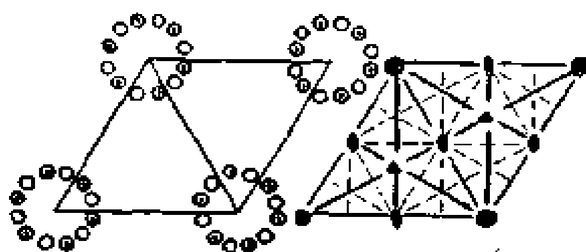
原点在 6

等效点的坐标

6	1	$x,y;\bar{y},x-y;y-x,\bar{x};$
		$\bar{x},\bar{y};y,y-x;x-y,x$
3	2	$\frac{1}{2},0;0,\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
2	3	$\frac{1}{3},\frac{2}{3};\frac{2}{3},\frac{1}{3}$
1	6	$0,0$

图 1.11（续）

No. 17　$p6m$　($p6mm$)　$6mm$　　六角



原点在 $6mm$

等效点的坐标

12　1　$x,y;\bar{y},x-y;y-x,\bar{x};y,x;\bar{x},y-x;$
$x-y,\bar{y};\bar{x},\bar{y};y,y-x;x-y,x;$
$\bar{y},\bar{x};x,x-y;y-x,y$

6　m　$x,\bar{x};x,2x;2\bar{x},\bar{x};\bar{x},x;\bar{x},2\bar{x};2x,x$

6　m　$x,0;0,x;\bar{x},\bar{x};\bar{x},0;0,\bar{x};x,x$

3　mm　$\frac{1}{2},0;0,\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

2　$3m$　$\frac{1}{3},\frac{2}{3};\frac{2}{3},\frac{1}{3}$

1　$6mm$　0,0

图 1.11（续）

效点的坐标，其中包括等效点的数目、点对称和坐标．点对称为 1 的位置是一般位置，等效点数目最多，其他是特殊位置，点对称性越高，等效点数越少，因为这些点对称元素不再起产生新等效点的作用．但是，在这种情况下，等效点一定要具有这种点对称，如放在 4 处的一个分子本身一定要有 4 次旋转对称特征．等效点的集合称为等效点系，只要这个点系中有一个点处有一种原子，点系中的其它点也必须同时有这种原子存在，否则平面群的对称关系就要破坏．

点群 1，2 可以容纳在对称性最低的斜交点阵中，给出 $p1$ 及 $p2$ 两个平面群．点群 m 及 $2mm$ 与简单矩形或 c 心矩形点阵结合给出 pm，pmm，cm 及 cmm 四个平面群，但反映对称也可以是滑移反映 g，这又给出 pg，$pmg(pgm)$，pgg，cg，

$cmg\,(cgm)$，cgg 六种可能的平面群，但其中只有前三个才是新的平面群．因为在 cm 及 cmm 平面群中，点阵 c 中处于中心处的阵点的 $\frac{1}{2}$ 单位平移与点群 m 或 mm 的结合产生一套或两套正交的滑移反映 g． 换句话说，滑移反映 g 已包括在 cm 及 cmm 平面群中，因此 cg，cmg 及 cgg 不是新的平面群．如前所述，在两套正交镜线的相截处会产生 2 次旋转轴，但滑移反映 g 中与旋转轴正交的 $\frac{1}{2}$ 单位平移会使这个轴产生 $\frac{1}{4}$ 单位平移，这可以由 pg 及 pmg 平面群中等效点的关系看出．在 c 心点阵中，等效点处于两套位置，它们的原点分别是 0，0 及 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，只要把 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$ 加到第一套等效点的坐标上就可以得出第二套等效点的坐标．

点群 4 及 4 mm 要求正方点阵，得出的平面群分别是 $p4$，$p\,4\,m$ 及 $p\,4\,g$．平面群 $p\,4\,m$ 的完全符号是 $p\,4\,mm$，它有两套正交的镜线，一套在坐标轴方向，一套在对角线方向，两套镜线间的夹角是 45°． 从对角线方向看，正方点阵可以看作是一个边长为 $\sqrt{2}\,a$ 的 c 心正方点阵，这种平移关系与第二套镜线的结合在对角线方向产生滑移反映 g． $p\,4\,g$ 的完全符号是 $p\,4\,gm$，g 在坐标轴方向，m 在对角线方向；与 $p\,4\,m$ 一样，在对角线方向也会产生一套新的滑移反映 g，因此 $p\,4\,gg$ 不是新的平面群．

点群 3，6 与平面六角点阵结合得出 $p\,3$ 及 $p\,6$ 两个平面群．点群 3 m 与平面六角点阵结合得出的平面群决定于镜线 m 的取向：如 m 在第一套位置上，它与坐标轴正交，得出的平面群是 $p\,3\,m\,1$；如 m 在第二套位置上，它与坐标轴平行，得出的平面群是 $p\,31\,m$． 1 在这里表示无对称，用它出现的位置说明镜线 m 的取向，不写明这个 1 就辨别不了 $p3m\,1$ 和 $p\,3\,1\,m$ 这两个平面群．平面六角点阵可以看作是有特殊边长关系（$b=\sqrt{3}\,a$）的 c 心矩形点阵，因此在有镜线 m 的情

况下也会产生相应的滑移反映，故可无须考虑 $p3g1$ 及 $p31g$ 两个平面群. 同理，点群 $6mm$ 与六角点阵结合仅给出一个 $p6m$ 平面群.

至此我们一共得出十七种平面群，它们与四种二维晶系，五种平面点阵和十种平面点群的关系列于表 1.2 中. 这是平面中可能有的全部对称关系. 二维晶体结构可以千变万化，从原则上讲甚至可以是无穷尽的，但是其中原子的分布，从平移对称关系来看只有五种可能，从围绕一个点的对称来看只

表 1.2 二维点阵、点群平面群[6]

晶系和点阵符号	点群	平面群符号		平面群序号
		完全的	简短的	
斜交 p	1	$p1$	$p1$	1
	2	$p211$	$p2$	2
矩形 p 及 c	m	$p1m1$	pm	3
		$p1g1$	pg	4
		$c1m1$	cm	5
	$2mm$	$p2mm$	pmm	6
		$p2mg$	pmg	7
		$p2gg$	pgg	8
		$c2mm$	cmm	9
正方 p	4	$p4$	$p4$	10
	$4mm$	$p4mm$	$p4m$	11
		$p4gm$	$p4g$	12
六角 p	3	$p3$	$p3$	13
	$3m$	$p3m1$	$p3m1$	14
		$p31m$	$p31m$	15
	6	$p6$	$p6$	16
	$6mm$	$p6mm$	$p6m$	17

有十种可能，从在平面中的对称来看只有十七种可能．由此可见，只要我们掌握了这些为数有限的点阵、点群、平面群所体现的对称规律，就能分析形态万千的晶体结构．二维如此，三维也是这样，我们对二维情况进行了较为详细的分析，除了有助于研究晶体的表面结构外[10]，主要还是为了了解三维的对称关系和晶体结构服务的．

1.3 三 维 晶 体

三维晶体的对称关系较二维晶体复杂得多，但其原理并无不同．我们从平面点阵的堆垛出发导出十四种布喇菲点阵，但由于篇幅所限对32种点群和230种空间群就不进行深入讨论．在对三维空间中的对称元素加以介绍后，通过尿素的晶体结构这个实例说明空间群中对称元素的作用，目的是使读者能了解空间群的符号及意义．

1.3.1 布喇菲点阵

与二维布喇菲点阵一样，三维布喇菲点阵既要满足点阵的平移对称的要求，又要与点群对称相适应．由于三维空间中对称元素的组合及其相互制约远比二维空间复杂，如仍采用1.2.3节中的推导方法，就显得冗长．因此采用平面点阵堆垛的方法进行分析，它除了有简单明了的优点外，还有助于理解点阵平面与空间点阵间的关系．

图1.12是一个空间点阵，它可以看作是无穷多个点阵平面堆垛而成的，这些点阵平面有相同的初基共轭平移矢量 t_1 及 t_2．换句话说，这些点阵平面不仅有相同的阵点分布，并且有相同的取向（这些点阵平面的初基平移矢量 t_1，t_2 都有平行

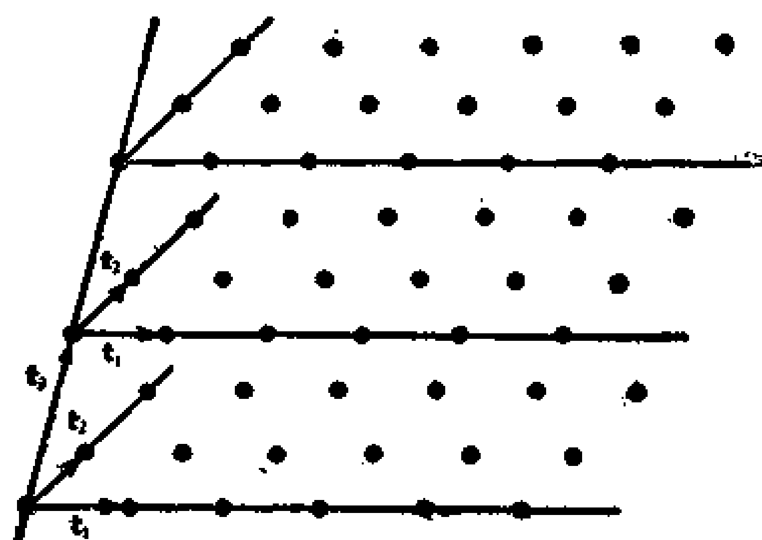


图 1.12 空间点阵可以看作是平面点阵的堆垛

关系）．第三个初基平移矢量 t_3 把相邻点阵平面上的阵点联系在一起，初基共轭平移矢量 t_1, t_2, t_3 构成空间点阵的一个基胞．如无点对称的约束，基胞有无穷个选法．

点阵平面应满足点群对称要求，点阵平面的堆垛也应如是，这就决定了相邻点阵平面间的相对位置．上一层点阵平面的 n 次旋转轴一定要与底层的同一种旋转轴相重，否则这个旋转轴在空间点阵中就不再存在．对于 $n=1$ 的情况，平面点阵及其堆垛方式都无约束，空间点阵是由二维的斜交点阵任意堆垛而成的三斜点阵，单胞参数 $a \neq b \neq c$，$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$（图 1.13 a）．尽管二维的斜交点阵显示 2 次旋转对称，但相邻二层的 2 次轴不相重，从而空间点阵中无此对称．在三斜点阵中，基胞的选法是任意的，对同一三斜晶体的单胞参数，文献中曾有不同报道，引起不必要的混乱，采用约化胞可以克服这一困难（1.4 节）．

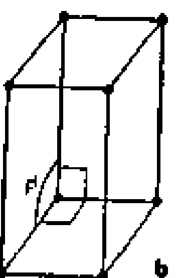
显然，只有当相邻的两个平面斜交点阵中的 2 次轴相重，这个 2 次轴才能在空间点阵中保留下来．如上一层点阵平面的阵点与底层的阵点铅直相重时，第三个初基平移矢量 t_3 与 2

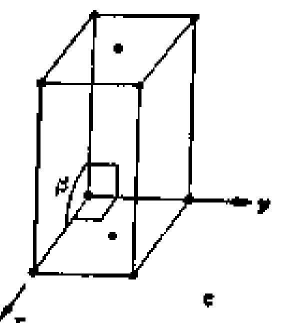
次轴平行，并与平面点阵正交，构成简单单斜点阵P(图1.14)。在单斜点阵中常选基矢 **b**与 2 次轴(这里的t_3)平行，并与基矢 **a**,**c** 正交，后者间的夹角 β 大于 90°(图 1.13 b)。从图 1.7 a 可以看出，当上一层点阵平面的阵点与底层平行四边形的一个边的中点垂直相重时，平移矢量是 t_3，相邻两层的 2 次轴也相重(图 1.15)。连续进行两次 t_3 平移操作，就会使上一层的阵点与底层的阵点垂直相重，改选 t_3' 为第三个平移矢量，就构成一个侧心单斜点阵 A 或 C (A 或 C 心是指基矢 **b**, **c** 或 **a**, **b** 构成的平面上有心。B 面是指 **c**,**a** 构成的平面)。单胞中有两个阵点，其中一个分布在有 2 次轴通过的矩形平面点阵中心处(图 1.13 c)。选这种非初基单胞的优点是显示 2 次旋转对称，三个夹角中有两个是 90°，而基胞是与三斜点阵对应的平行六面体，三个夹角都不等于 90°。二维斜交点阵单胞的中心也有一个 2 次轴(图 1.7 a)，上一层的阵点与它在铅直方向相重，构成一个在体对角线相交处有阵点的体心单斜点阵 I (图 1.16)。但这并非新的点阵，改选 t_2', t_3' 为平移矢量，即可得出与图 1.15 相同的侧心单斜点阵。由此可见，在单斜晶系中仅有两个布喇菲点阵，一个是简单单斜点阵，另一个是侧心点阵。

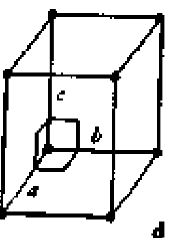
单斜点阵单胞的三个坐标平面中有两个是夹角为 90°的矩形平面点阵，但是这种矩形点阵的堆垛是任意的。现在我们从简单矩形点阵p和 c 心矩形点阵的堆垛出发，讨论与它们对应的空间点阵。两层平面点阵间阵点在铅直方向相重，$2mm$对称得以保留，得出的空间点阵是简单正交点阵 P (图1.13 d)及C 心正交点阵 (图 1.17 及 1.13 f)。正交点阵的几何特征是三个轴都是2次轴，互相正交，但长度不等($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$)。如上一层矩形点阵的阵点与底层矩形单胞的一个边的中心在铅直方向相重，这与图 1.15 中侧心单斜点阵的情

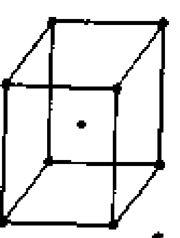
P
I
C
F
R

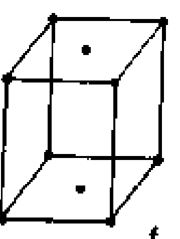

c
α
β
b
a
γ
a
三斜

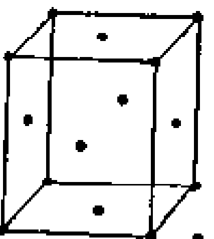

β
b


β
y
x
c
单斜


c
b
a
d


e


f


g
正交

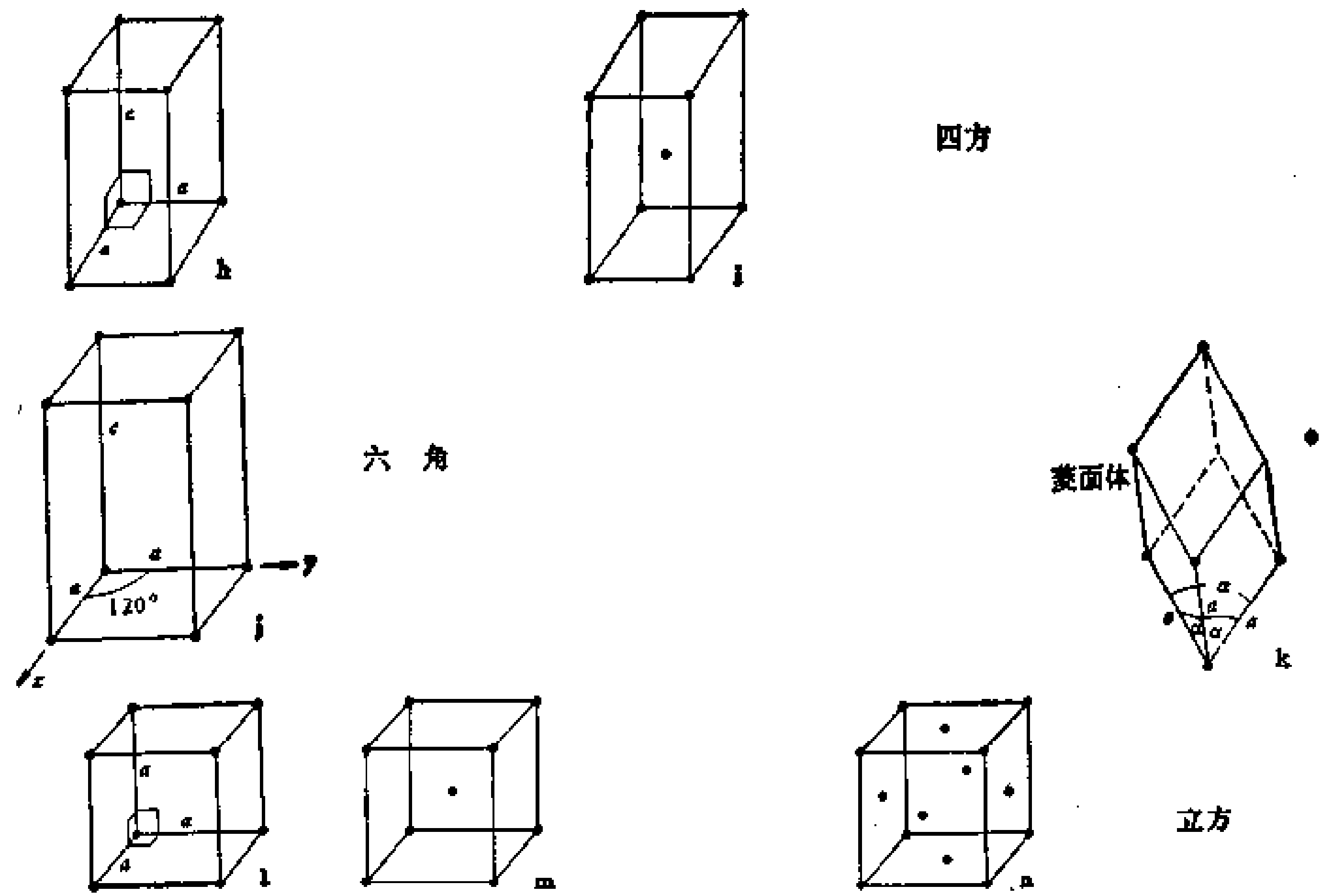


图 1.13 14种布喇菲点阵的惯用单胞

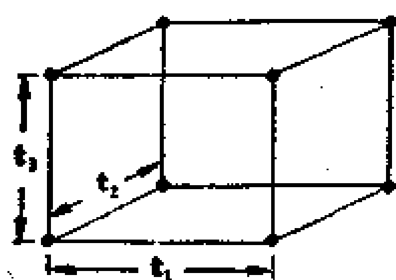


图 1.14　简单单斜单胞

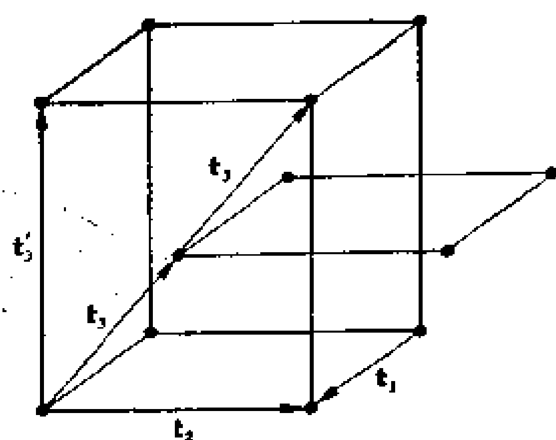


图 1.15　侧心单斜单胞

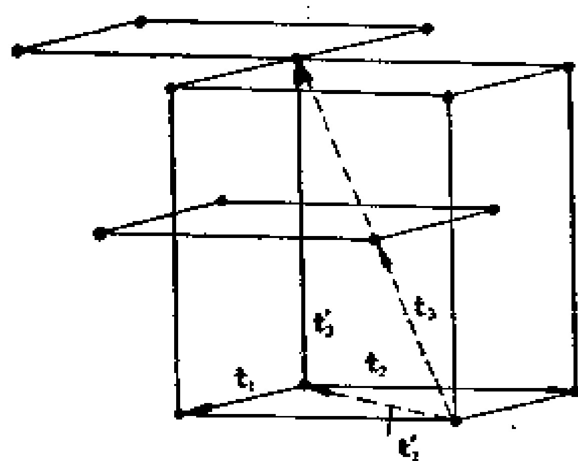


图 1.16　体心单斜单胞

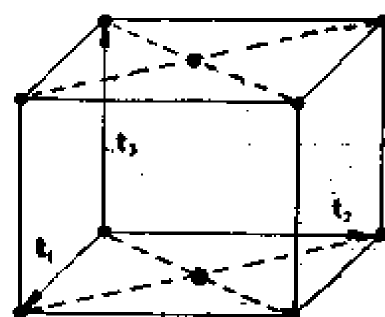


图 1.17　c 心矩形点阵平面的堆垛给出底心正交点阵 C

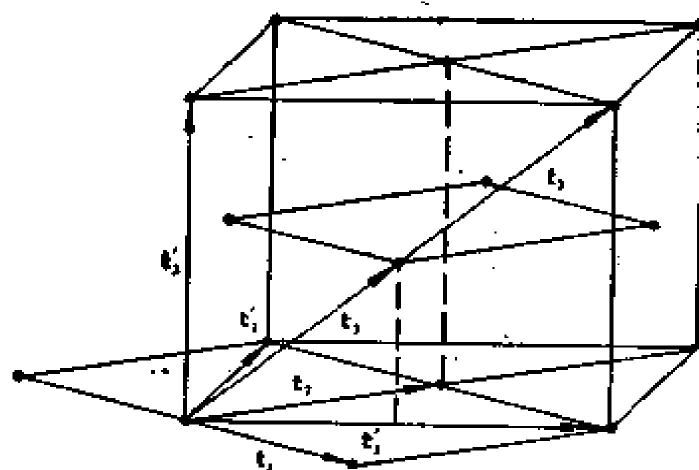


图 1.18　c 心矩形点阵平面的堆垛给出面心正交点阵 F

况相似，得出 A 心或 B 心正交点阵。在正交点阵中，三个坐标轴正交，可以互换，因此这两个正交点阵与 C 心正交点阵等同，并非新的空间点阵。c 心平面矩形点阵的这种平移如图 1.18所示，如选 t_1', t_2', t_3' 为三个平移矢量，得出在三个坐标平面中都有心的面心正交点阵 F（图 1.13 g）。如上一层矩形点阵的阵点与底层矩形单胞的中心在铅直方向相重，与图 1.16 中的体心单斜点阵情况相似，得出体心正交点阵 I（图 1.13e）。这是一个新的空间点阵，因为像单斜点阵那样选出的新的平移矢量 t_2' 与 t_1 不满足正交关系。c 心矩形点阵的这种平移并不产生新的空间点阵，因为经过一次 t_3 平移，相邻两层平面上的阵点铅直相重，这是上面已经讨论过的 C 心正交点阵。至此，我们得出正交晶系中 P，C，I，F 四种布喇菲点阵。

在四方单胞的顶角和中心处有 4 次旋转轴（图 1.7 b），因此正方平面点阵的堆垛在不破坏 4 次轴的前提下仅可能得出简单四方点阵 P（图 1.13 h）和体心四方点阵 I（图 1.13 i）。四次轴总是与 c 轴相重，a 与b 正交，长度相等（$a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90°$）。

六角平面点阵中仅在阵点处有 6 次旋转轴，因此空间点阵中只有一种简单六角点阵（图 1.13 j）。六次轴总是与 c 轴相重，并与 a，b 正交，a 与 b 的夹角 γ 为 120°，长度相等（$a=b\neq c, 90°=\alpha=\beta\neq\gamma=120°$）。六角点阵也可以看作是 C 心正交点阵，但 $b=\sqrt{3}a$，后者中的夹角都是 90°，可以简化有些晶体几何关系的计算。六角平面点阵在 c 方向还可以容纳 3 次旋转轴（图 1.7 c），因此六角空间点阵也可以容纳具有 3 次旋转对称特征的原子集团。换句话说，我们既可以用六角点阵描述六角晶系晶体的空间平移对称关系，也可以用来描述一些三角晶系晶体的空间平移对称关系。

在六角平面点阵单胞内还有两个 3 次旋转轴，如图1.19中的B，C点．如果上一层六角平面点阵的阵点与底层的B，C点在铅直方向相重，也能在空间点阵中保持3次旋转对称，但六次旋转对称遭到破坏．根据第三个平移矢量t_3是由A指向B还是指向C，可以得出$ABCABC\cdots$或$ACBACB\cdots$两种六角平面点阵的堆垛方式．它们实际是等同

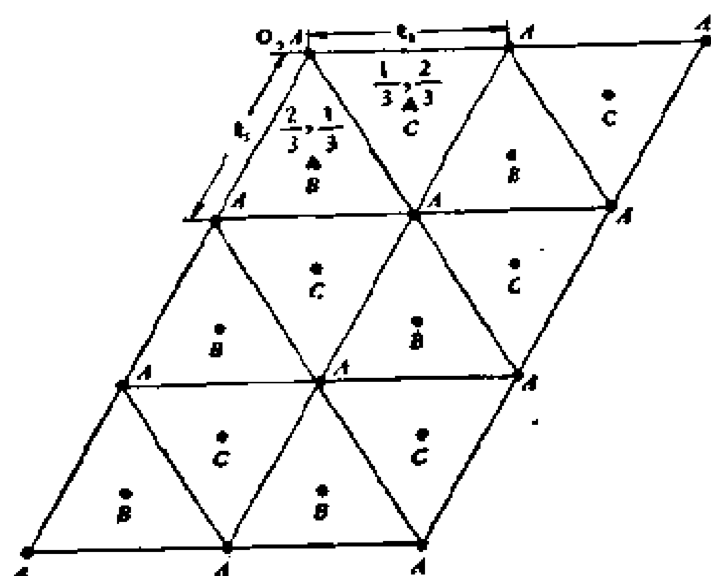


图 1.19 平面六角点阵中的三次轴位置A,B,C。

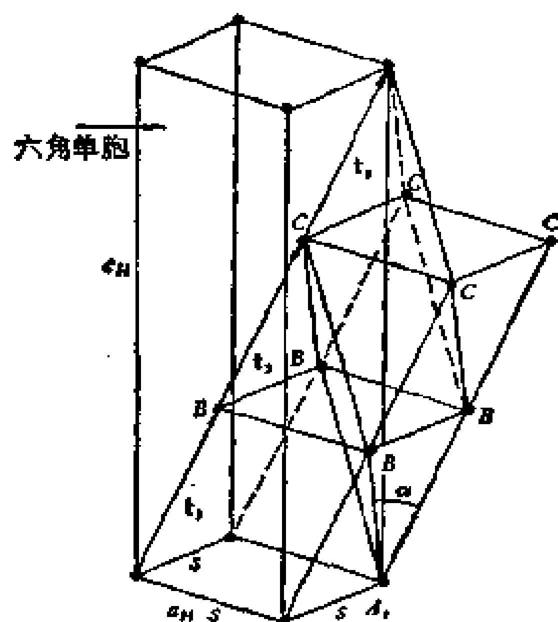


图 1.20 菱面体单胞与三重六角单胞间的关系。

的，只不过是取向相差 60°(或 180°)就是了．这样，连续进行三个 t_3 平移就会使上边第三层的阵点又回到 A 位置，与底层阵点相重(图 1.20)．单胞由边长相等的菱面构成(图 1.13 k)，因此称为菱面体点阵 R．它的三个基矢绕 3 次轴呈对称分布，夹角相等($\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$)，边长相等($a=b=c$)．

由此可见，三角晶系有两种空间点阵，一是六角点阵 P，一是菱面体点阵 R．一则由于菱面体单胞基矢间无直角夹角，晶体几何关系比较复杂，二则在一种三角晶系中使用两种坐标轴关系不同的点阵，既不方便，又容易混淆，因此常用三重六角单胞 H 代替菱面体单胞．这种六角单胞与六角点阵中的单胞不同，尽管它也有 $\mathbf{a}\cdot\mathbf{c}=\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}=0<-\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}=\frac{1}{2}a^2=\frac{1}{2}b^2$ 的关系，但它不是基胞，而是包含有 000，$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$，$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$ 三个阵点的三重胞(见图 1.20)．六角单胞的 $\mathbf{c}_H$ 与 3 次轴相重，$\mathbf{a}_H$ 的选法有两种可能．一种是 $\mathbf{a}_H=\mathbf{a}-\mathbf{b}$，如图 1.20 所示；另一种是 $\mathbf{a}_H=\mathbf{a}-\mathbf{c}$，这时三重六角单胞中三个阵点的坐标是000，$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$．六角单胞的基矢与菱面体单胞的基矢 $\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$ 间的关系是：

$$
\begin{aligned}
\mathbf{a}_H&=\mathbf{a}-\mathbf{b},\\
\mathbf{b}_H&=\mathbf{b}-\mathbf{c},\\
\mathbf{c}_H&=\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c},
\end{aligned}
\tag{1.4}
$$

由此得出单胞参数间的关系

$$
\begin{aligned}
a_H&=[(\mathbf{a}-\mathbf{b})\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b})]^{1/2}=[2a^2(1-\cos\alpha)]^{1/2},\\
c_H&=[(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})\cdot(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})]^{1/2}=[3\,a^2(1+2\cos\alpha)]^{1/2}
\end{aligned}
\tag{1.5}
$$

及

$$a=\frac{1}{3}(3a_H^2+c_H^2)^{1/2},$$

$$\cos\alpha=\frac{2c_H^2-3a_H^2}{2(c_H^2+3a_H^2)}. \tag{1.6}$$

关于点阵方向及点阵平面的指数变化关系见 2.3 节.

当菱面体的夹角 $\alpha=90°$时，菱形变为正方形，菱面体点阵变为简单立方点阵 P，菱面体单胞的边长即简单立方单胞的边长(图 1.21 及 1.13 l)．原来只有一个 3 次轴，现在在立方单胞的体对角线方向有四个 3 次轴(夹角是 70°32′)，构成 4 次旋转对称关系．除了在晶轴方向有三个 4 次轴外，在面

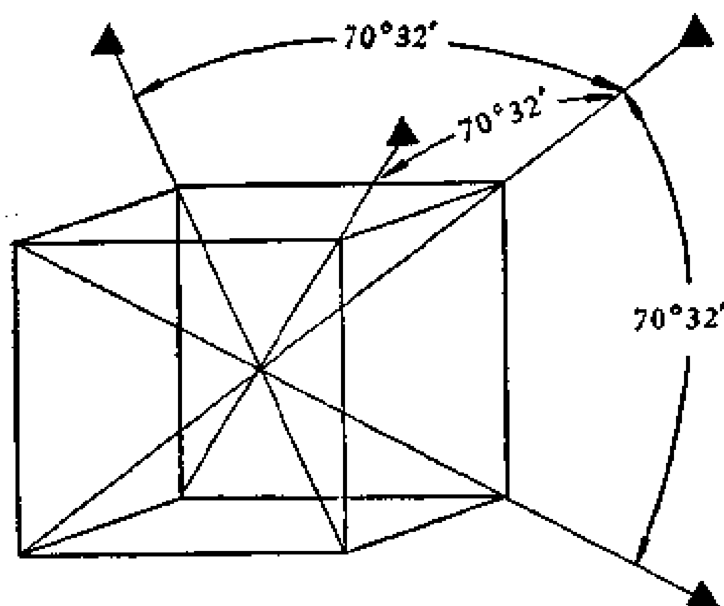


图 1.21 简单立方单胞中在体对角线方向有四个 3 次轴

对角线方向还有六个 2 次轴．由此可见，立方点阵是对称性最高的空间点阵，单胞的三个基矢长度相等，夹角都是 90°．当 $\alpha=60°$时，菱面体点阵变为面心立方点阵 F，菱面体单胞的边长是立方单胞面对角线长的一半(图 1.22 及 1.13 n)．菱面上的阵点分布在等边三角形的顶点，这些菱面排列在立方单胞的体对角线方向，因此面心立方点阵也可以看作是平面

六角点阵沿体对角线方向堆垛而成的。当 $\alpha = 109°28'$（即$\alpha = 180° - 70°32'$，$\cos\alpha = -1/3$），菱面体点阵变为体心立方点阵 I，菱面体单胞的边长是立方单胞体角线的一半(图 1.23 及 1.13 m)。由此可见，体心立方和面心立方点阵的基胞都是菱面体单胞。但是为了显示立方晶系的对称特征和简化晶体几何关系，选立方单胞更为有利。

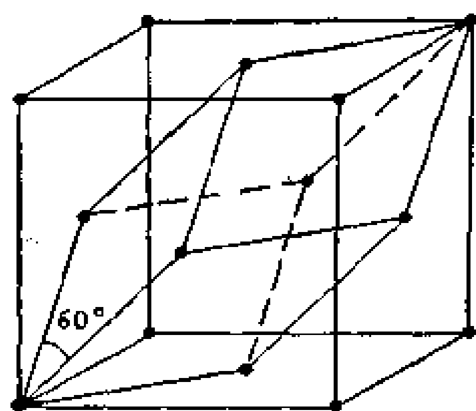


图 1.22 面心立方单胞与菱面体基胞间的关系

至此我们共得出 14 种布喇菲点阵，这是点对称对平移对称的约束的结果，所有晶体（甚至其它三维结构）的平移对称关系都不会超出这 14 种点阵（表 1.3）。布喇菲点阵与一般空间点阵的区别在于前者考虑了三维空间中的对称关系，为了优先满足对称性的要求，常常选非初基点阵。上面的讨论是不严格的，但却能形象地说明从二维平面点阵的堆垛只能得出这 14 种布喇菲点阵。反之，我们还可以从其它空间点

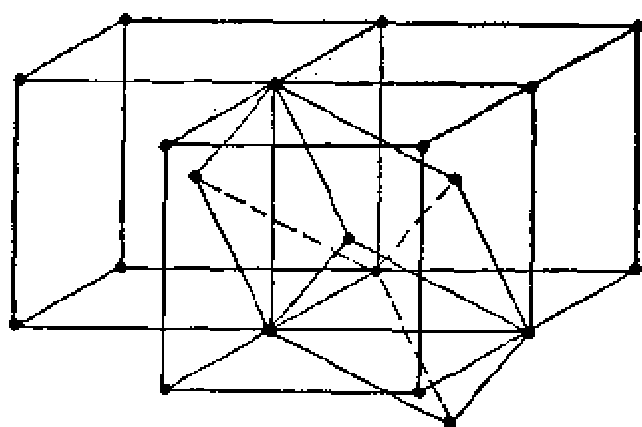
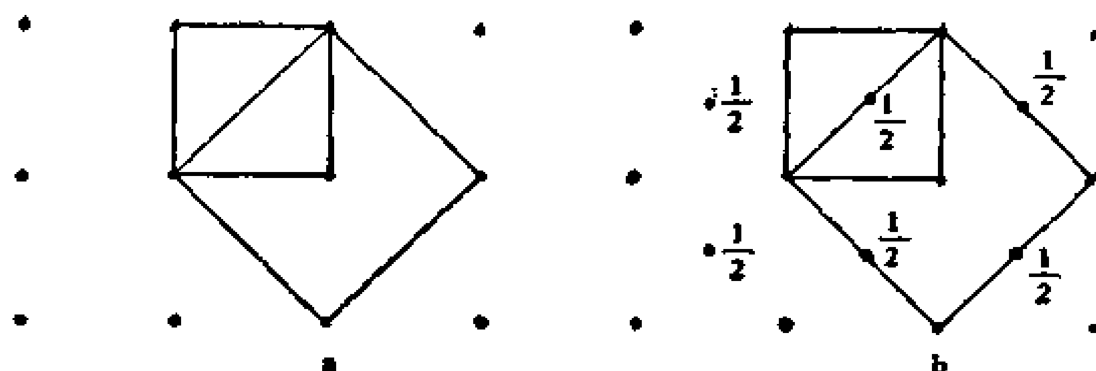


图 1.23 体心立方单胞与菱面体基胞间的关系



a. $C=P$　　b. $F=I$

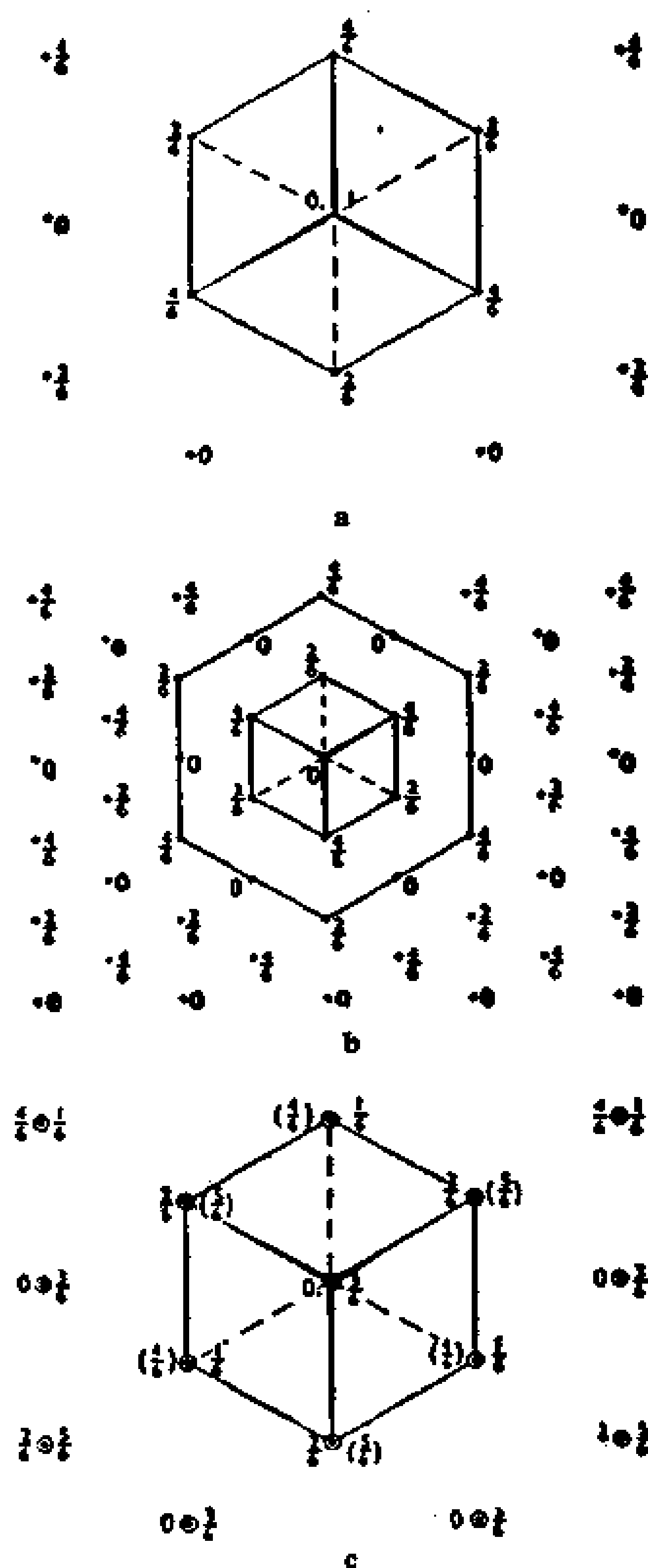
图 1.24　四方点阵在基面上的投影

表 1.3　14 种布喇菲点阵及单胞的习惯选法

晶系	点阵符号	单胞的轴和夹角的关系 *	需要注明的单胞参量	点阵的对称
三斜	P	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	a, b, c α, β, γ	$\bar{1}$
单斜	P C	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°\neq\beta$	$a, b\ c$ β	$2/m$
正交	P C I F	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, b, c	mmm
四方	P I	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, c	$4/mmm$
立方	P I F	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a	$m\,3\,m$
三角	R	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$	a α	$\bar{3}m$
六角	P**	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	a, c	$6/mmm$

*　≠表示不要求相等，但有可能相等.

**　六角点阵为三角晶系和六角晶系所共有.



a. 简单点阵 *R*　b. 面心点阵　c. 体心点阵

图 1.25　菱面体点阵在基面上的投影

阵不可能存在说明这一点．显然，立方单胞的体对角线是 3 次轴，这就确定只能有三个坐标面都有心的面心立方点阵而不可能有侧心点阵．在四方晶系中，由于 c 轴是 4 次轴，侧心点阵只可能有 C 心一种，而这又非新的点阵．可选这个面上面对角线方向的两个正交的点阵矢量为基矢 **a**, **b**，得到底面积和体积都减半的简单四方点阵($C\equiv P$，图 1.24)．对于面心四方点阵也可作同样基矢变换，得出体心四方点阵（$F\equiv I$)．同理，在单斜点阵中，$B\equiv P$，$F\equiv I\equiv A\equiv C$．在六角点阵的单胞中，无论加入底心、体心还是面心，都要破坏 6 次旋转对称关系，变成正交晶系或单斜晶系的单胞，因此只有一种简单六角点阵．在正交点阵的单胞中，加入这些心都是新的点阵（C,I,F)．在菱面体点阵中，如在单胞中加入体心阵点，则可得出高减半、边长不变、体积减半的另一简单菱面体单胞(图 1.25 c)．如在单胞中加入面心阵点，则可得出高不变、边长减半、体积为原来的四分之一的另一简单菱面体单胞(图 1.25 b)．因此只有一种菱面体点阵 R．三斜单胞也如是，无论加入那一种心，都可以选另一个边长较短的简单三斜单胞．

1.3.2 点　　群

在三维空间中，二维点群中的旋转对称和镜面反映对称可以有更广泛复杂的组合，此外还可有倒反(象转)这个新的对称元素．倒反又称对称中心，它是相对于一个点的反映，坐标为 x,y,z 的点经倒反操作后的坐标是 $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$，并有相反的向指．旋转倒反是把旋转对称操作与倒反操作结合起来的复合对称元素，用 $\bar{X}$ 表示，简称倒反轴．图 1.26 是 $\bar{4}$ 这种复合对称操作的极射赤面投影图，圆点 · 是纸面上方的极点，圆

圈是纸面下方的极点。在纸面上方的点 1 旋转 90° 后到达点 4 的上方，经倒反操作到达纸面下方的点 2，旋转 90° 接着倒反到达纸面上方的点 3，再转 90°后接着倒反到达纸面下方的点 4，最后旋转及倒反复原到点 1。显然，$\bar{4}$ 不是真正的四次旋转轴，但包括比 2 次轴更多的内容（见图 1.31 中的 $\bar{4}$ 倒反轴及图 1.29 中尿素晶体的宏观示意图）。由图 1.27 可以看出，$\bar{1}$ 是旋转 360°接着倒反，这实际就是单纯的倒反。$\bar{2}$ 是旋转 180° 接着倒反，这等于相对于与 2 次轴正交的镜面 m 的反映，$\bar{2}\equiv 1/m(\equiv m)$。$\bar{3}$ 相当于 3 次旋转轴加上对称中心，$\bar{6}$相当于 3 次旋转轴加上一个与其正交的镜面（$\bar{6}\equiv 3/m$）。在这五个倒反操作中，$\bar{2}$，$\bar{4}$ 与 $\bar{6}$ 相似，$\bar{1}$ 与$\bar{3}$ 相似，因此在图 1.27 中分别列于第二和第三行内。

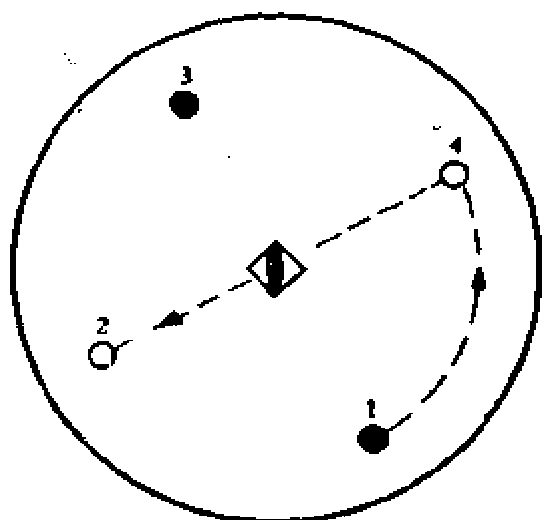


图 1.26 $\bar{4}$ 旋转倒反操作

点群可以用旋转(X)，旋转倒反($\bar{X}$)与镜面反映(m)三种对称元素相结合而导出。在不破坏原有对称的前提下，结合的方式有 X/m 或$\frac{X}{m}(m\perp X)$，$X\,2(2\perp X)$，$Xm\,(m \parallel X)$，$\bar{X}\,2(2\perp \bar{X})$，$\bar{X}m(m \parallel \bar{X})$，$X/mm$ 或$\frac{X}{m}m$(第一套 $m\perp X$，第二套 $m \parallel X$)。与二维点群中的情况一样，这些对称元素的结合还会产生新的对称关系，不过情况更为复杂。对于七个晶系可以导出三十二种点群，列于图 1.27 中；其中点群符号是简短符号。需要说明的是：$mmm\equiv\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，$4/mmm\equiv\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，

	三斜	单斜	正交	四方
X	1			4
$\overline{X}$（偶次）	—			$\overline{4}$
$\overline{X}$（偶次）加对称中心及 $\overline{X}$（奇次）	$\overline{1}$			$4/m$
X_2		2	222	422
Xm		m	$mm2$	$4mm$
$\overline{X}2$（偶次）或 $\overline{X}m$（偶次）		—	—	$\overline{4}2m$
$X2$ 或 Xm 加对称中心及 $\overline{X}m$（奇次）		$2/m$	mmm	$4/mmm$

图 1.27　32 个点群

三角	六角	立方	
3	6	23	X
—	$\bar{6}$	—	$\bar{X}$（偶次）
$\bar{3}$	$6/m$	$m3$	X（偶次）加对称中心及$\bar{X}$（奇次）
32	622	432	$X2$
$3m$	$6mm$	—	Xm
—	$\bar{6}m2$	$\bar{4}3m$	$\bar{X}2$（偶次）或$\bar{X}m$（偶次）
$\bar{3}m$	$6/mmm$	$m3m$	$X2$或Xm加对称中心及$\bar{X}m$（奇次）

（z 轴与纸面正交）

$\bar{3}\ m \equiv \bar{3}\frac{2}{m}, 6/mmm \equiv \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}, m\ 3 \equiv \frac{2}{m}\bar{3}, m\ 3\ m \equiv \frac{4}{m}\ \bar{3}\ \frac{2}{m}$。每个点群用两个图表示，左图是极射赤面投影图，右图是对称元素的集合。用粗线划出的圆表示与旋转轴X正交的镜面，在圆周上的轴是在水平面上的旋转轴。在立方晶系中，在体对角线方向还有3次轴，在面对角线方向还有2次轴。

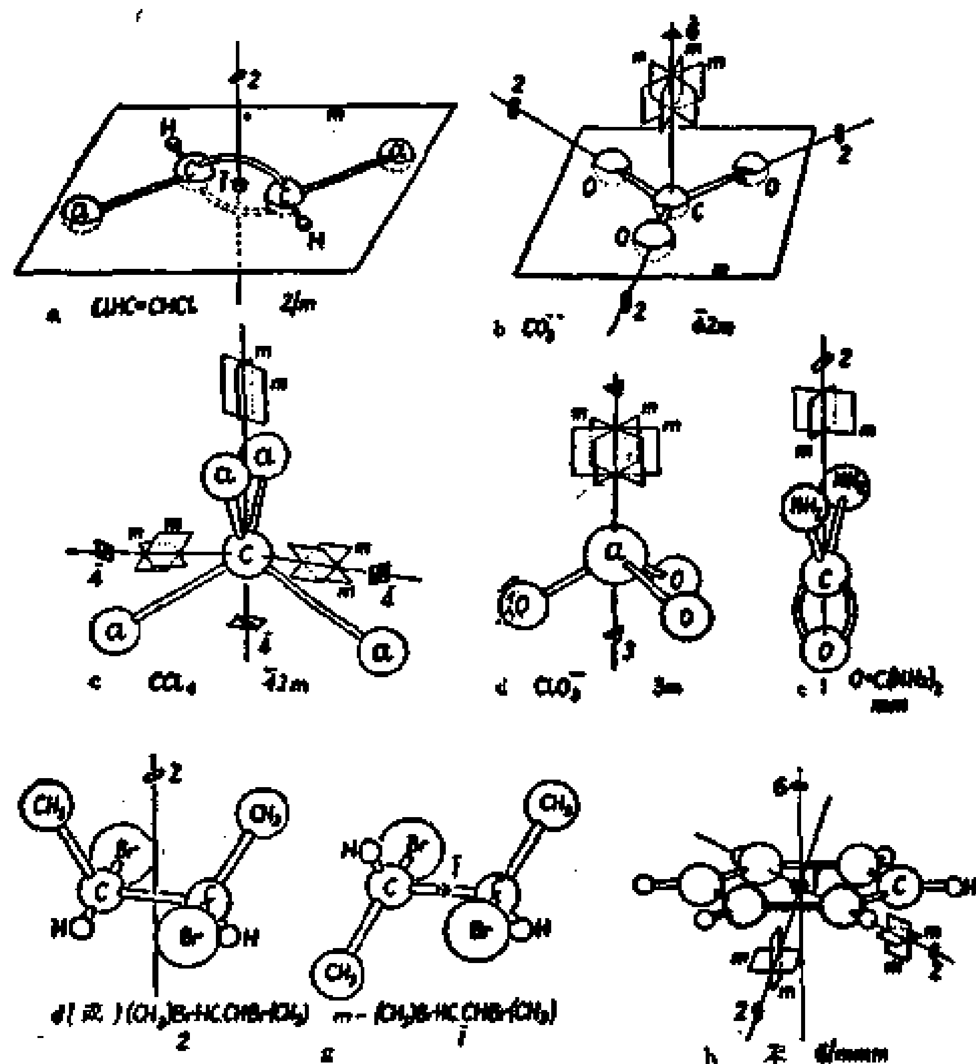


图 1.28 几种简单分子与离子的对称性[11]

图1.28是一些分子及离子的结构以及它们的点群对称特征，每个圆球代表一个原子或原子团的重心，这些原子或原子团的半径实际上较此为大。图1.29是一些晶体的宏观形

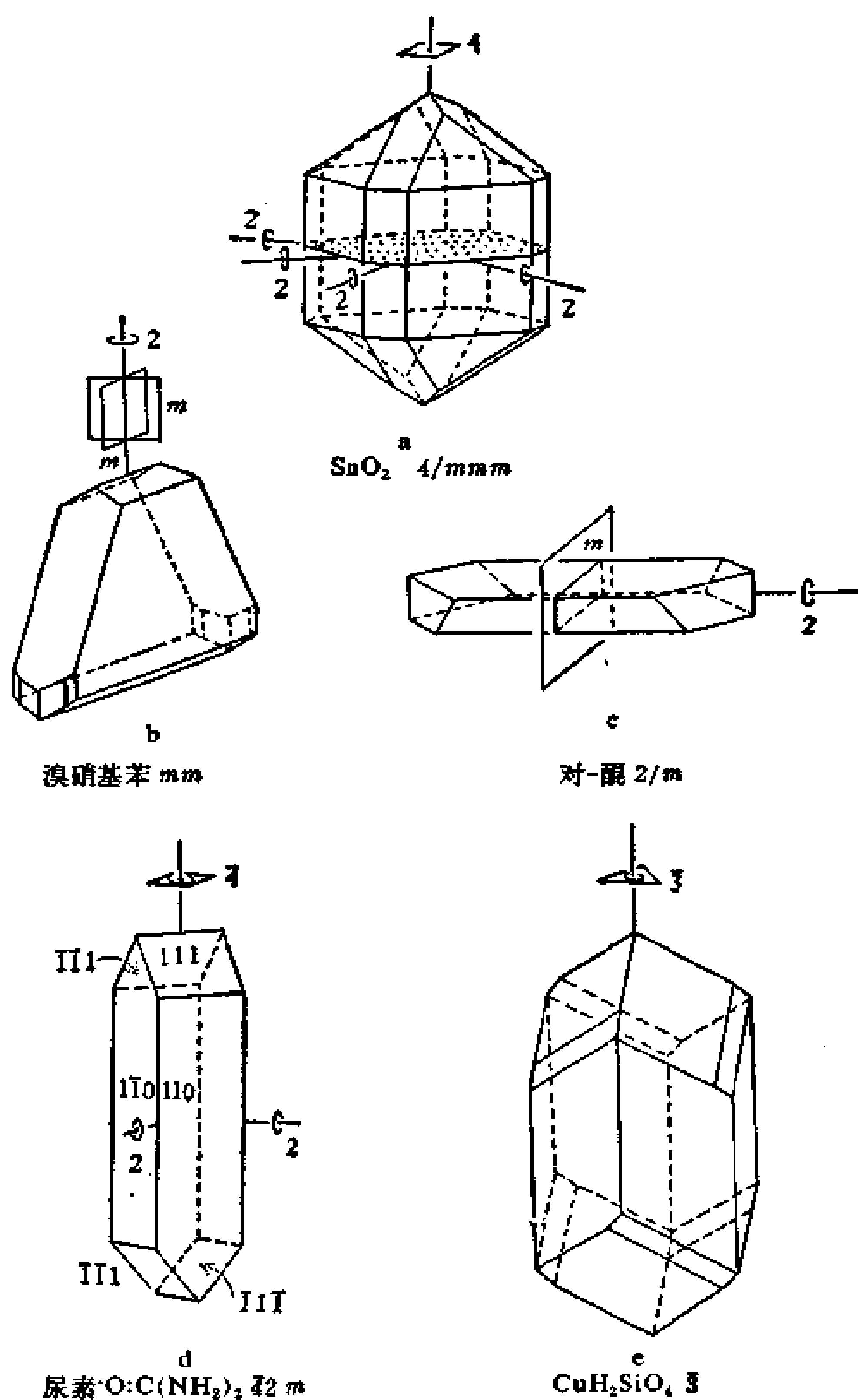


图 1.29　几种晶体的宏观外形及点群对称[11]

貌以及由此确定的点群对称的示意图。仔细分析这些示意图对弄清点群符号及其意义是很有帮助的。应当指出，分子及离子只是晶体的一个组成部分，它们的结构并不是晶体结构，但是了解分子及离子的结构对分析由它们组成的晶体的结构还是很有意义的（见下节对尿素的晶体结构的讨论）。

1.3.3 空 间 群

三维点群的对称已经相当复杂了，把它们再加到与其相容的点阵中，产生的空间群中的对称元素显然要比图1.11中的平面群更要复杂得多，在平面群中，滑移反映这个复合对称元素只有 g 一种，而在三维空间中根据滑移关系不同，滑移反映可以是轴向滑移反映 a, b, 及 c，对角滑移反映 n 或金刚石型滑移反映 d，而滑移反映面还可以有不同取向（表1.4）。在平面群中，点阵的平移矢量只能与旋转轴正交，它的作用是使旋转轴产生平移，并不改变旋转轴的性质。在三维空间中，点阵的平移矢量还有可能与旋转轴平行，这就会产生一种新的复合对称元素——螺旋对称轴，简称螺旋轴。图 1.30 是 3_1 和 3_2 两个螺旋对称操作及其平面投影图。3_1 表示 3 次旋转

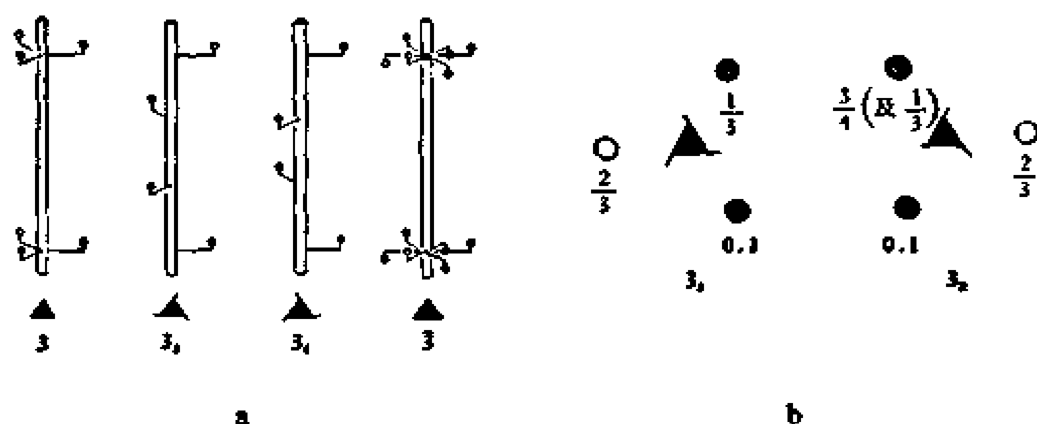


图 1.30 3_1 和 3_2 螺旋操作(a)及其平面投影图(b)

表 1.4 对称面的符号

符号	对称面	图示符号		滑动平移的性质
		垂直于投影面	平行于投影面	
m	镜面	———		无．如此面通过 $z=\frac{1}{4}$ 处，则在符号旁边注以 $\frac{1}{4}$.
a、b	轴向滑移面	- - - -		沿［100］为 $a/2$；沿［010］为 $b/2$，或沿〈100〉.
c	轴向滑移面	··········	无	沿 z 轴为 $c/2$；或沿整面体点阵的［111］滑移 $(a+b+c)/2$.
n	对角滑移面	—·—·—		$(a+b)/2$，$(b+c)/2$ 或 $(c+a)/2$；或 $(a+b+c)/2$（四方及立方）.
d	“金刚石”滑移面	—·←·— —·→·—	1/8 3/8	$(a\pm b)/4$，$(b\pm c)/4$ 或 $(c\pm a)/4$；或 $(a\pm b\pm c)/4$（四方及立方）．图中 $\frac{1}{8}$ 及 $\frac{3}{8}$ 表示滑移面在 $z=\frac{1}{8}$ 及 $\frac{3}{8}$ 处.

及在轴向的 1/3 单位平移的复合对称操作，也就是每旋转 120°（反时针）升高 1/3 单位距离，旋转三次复原，这是右手三次螺旋轴．螺旋轴 3_2 的平移是 2/3 单位距离，旋转一次（反时针）上升 2/3 单位距离，旋转两次上升 4/3＝1/3 单位距离．反之，这相当于顺时针的 3_1 螺旋轴，这是左手三次螺旋轴．显然 4_3＝左手 4_1，6_5＝左手 6_1，6_4＝左手 6_2，而 2_1，4_2，6_3 无特殊的旋转方向（图 1.31 及 1.32）．垂直的 2_1 螺旋轴用 表示，水平的 2 次轴及 2_1 螺旋轴分别用→及⇀或↼表示，如

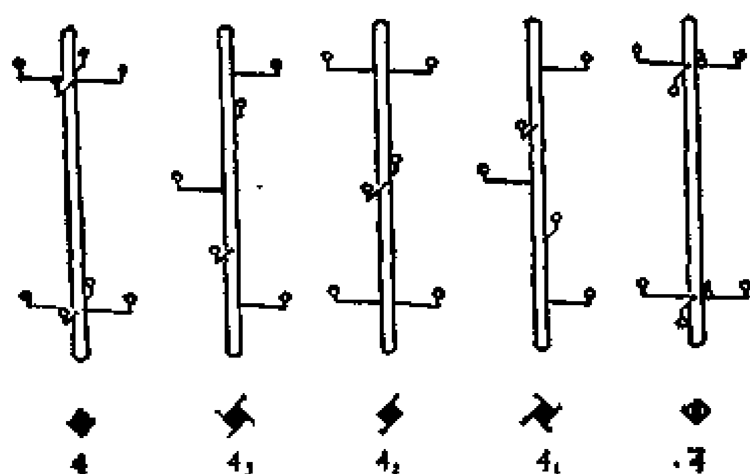


图 1.31 四次旋转轴的类型

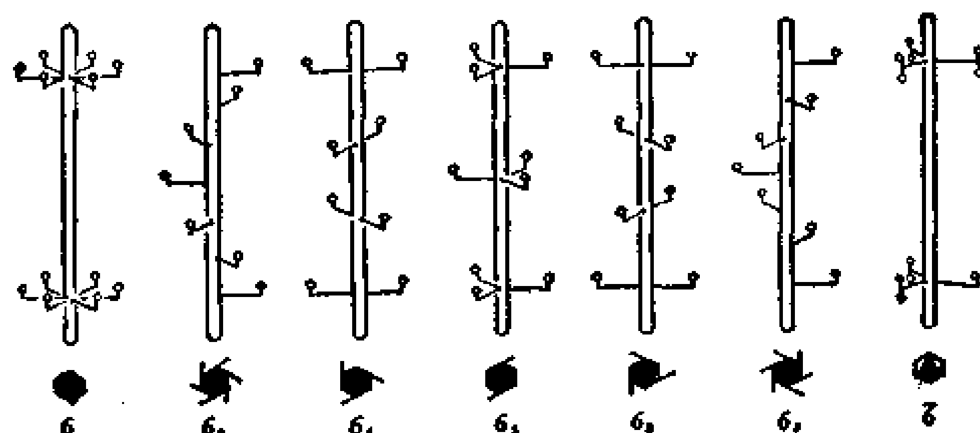


图 1.32 六次旋转轴的类型

$Z \neq 0$，用数字注明．与滑移反映一样，螺旋轴也是晶体结构中常见而重要的对称元素，它能使形状不是球对称的分子或原子集团满足密堆的要求(见图 1.35)。

空间群有 230 种，这里仅就 $Pmna$ 空间群(图 1.33)说明空间群符号的意义及对称元素的由来．从 $Pmna$ 这个简短符号可以看出，它是由 mmm 点群与简单正交点阵 P 结合产生的空间群，镜面 m 与 X 轴正交，对角滑移反映面 n 与 Y 轴正交$\left(\text{滑移是}\frac{a}{2}+\frac{c}{2}\right)$，轴向滑移反映面 a 与 Z 轴正交(滑移是

$\frac{a}{2}\Big)$. 两个正交的对称平面结合产生旋转对称，在这个空间群中的具体情况是：(1)m 与 n 中的 $c/2$ 平移结合在 Z 方向产生一个 2_1 螺旋轴，由于 n 中的 $a/2$ 平移，它在 X 方向移动 $a/4$；(2)m 与 $z=1/4$ 的 a 结合在 Y 方向产生一个 2 次轴，由于 $a/2$ 平移的作用也在 X 方向移动 $a/4$；(3) a 的 $a/2$ 平移与 n 中的 $a/2$ 平移结合在一起成为一个单位平移，这与无平移无异；因此 a 与 n 的结合在 X 方向产生一个 2 次旋转轴，由

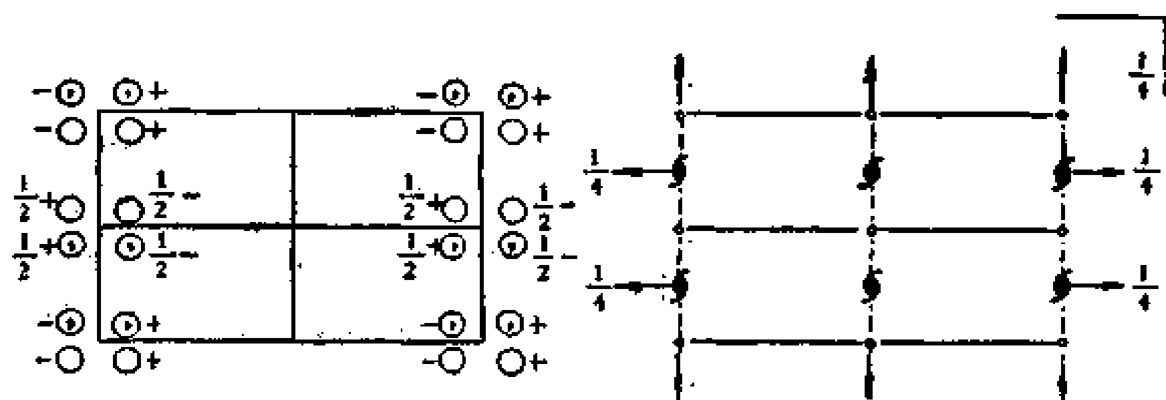


图 1.33 空间群 $Pmna(P\,2/m\,2/n\,2_1/a)$的等效点分布和对称元素配置图

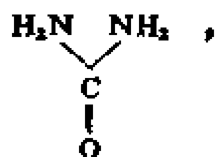
于 n 中 $c/2$ 平移的作用，使它由原来的 $z=\frac{1}{4}$上升到 $z=1/2$ 以及 $z=0$. 这个 2 次轴与 m 正交($2/m$)，从而在相截点产生一个对称中心. 这就是空间群 $Pmna$ 的全部对称元素，如选对称中心为原点，由 m,n,a 联系起来的八个等效点如图 1.33 左图所示. 如果读者掌握了前面几节的内容，就不难弄清楚任一空间群中对称元素的由来，至少可以看懂如图 1.33 这样的等效点和对称元素布置图. 有关 230 个空间群的推导见有关专著[3-7]，有关空间群的资料见国际X射线晶体学表(卷 I)[9].

空间群是了解和研究晶体结构的入门向导，只有从这个

角度进行分析，才能从自然界以及人工合成的成千上万晶体中找出规律，认清本质。下面就尿素的晶体结构这个比较简单的实例说明空间群的意义[11]。

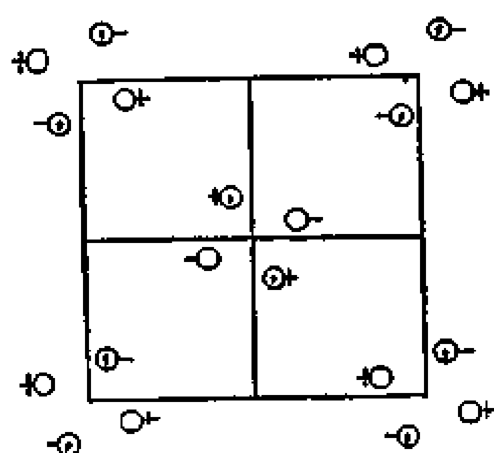
尿素晶体的宏观外形显示 $\bar{4}2m$ 点群对称（图 1.29 e），属于四方晶系。$\bar{4}2m$ 点群与简单四方点阵 P 结合产生的空间群有 $P\bar{4}2m$，$P\bar{4}2_1m$，$P\bar{4}2c$，$P\bar{4}2_1c$，$P\bar{4}m2$，$P\bar{4}b2$，$P\bar{4}c2$，$P\bar{4}n2$。X 射线衍射试验结果指出，尿素的晶体结构中有 2_1 螺旋轴（只有 h 为偶数的 $h00$ 衍射出现，见 3.6.3 节），而无滑移反映面，说明它只可能属于 $P\bar{4}2_1m$ 空间群（图 1.34）。2_1 中的 $b/2$ 平移是微观对称元素，因此尿素晶体在宏观上只显示 $\bar{4}2m$ 点群对称。在 $P\bar{4}2_1m$ 空间群中，与 $\bar{4}$ 次倒反轴正交的 2_1 在 X 及 Y 方向，与 $\bar{4}$ 平行的 m 在与 X，Y 交于 45° 的方向，这两套镜面正交，因此在截线处（Z 方向）产生 2 次轴，并有 $2mm$ 点对称。在四方点阵中，与旋转轴平行的镜面之间有滑移反映对称平面（这是由四方点阵的平移及镜面诱导出的对称元素）。

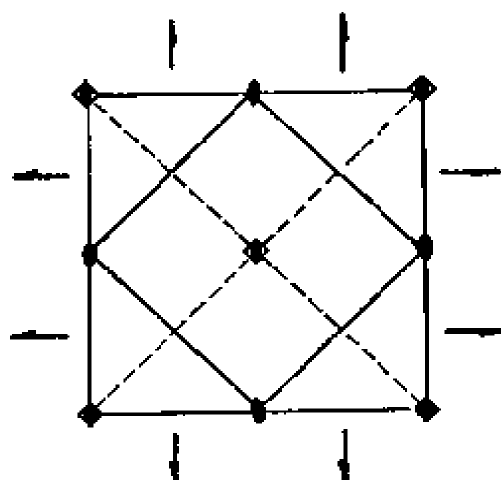
尿素的分子式是



它不满足 $\bar{4}$ 旋转倒反对称或 2_1 螺旋对称，而与 $2mm$ 点对称相容，如图 1.28 e 所示。如把尿素分子安放在图 1.34 中的 $2mm$ 位置，由于每个分子只有一个 C—O，它只能在 m，m 相交的 2 次轴上，两个 NH_2 中的氮原子也必须在一个镜面上，否则就需要有四个 NH_2 才能满足 $2mm$ 对称。每个单胞中有两个尿素分子，一方面只能分布在 $2mm$ 位置上，另一方面还要满足 $\bar{4}$ 次旋转倒反关系，因此只能像图 1.35 那样，一个分

四方 $\bar{4}2m$　　　　　　$P\bar{4}2_1m$　　　　　　No.113





原点在 $\bar{4}$

等效点数目，Wyckoff 符号，及点的对称			等效点的坐标	衍射出现的条件
8	f	1	x,y,z; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\bar{z}$;	一般： hkl: 无条件
			$\bar{x},\bar{y},z$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$;	$0kl$: 无条件
			$\bar{y},x,\bar{z}$; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x,z$;	hhl: 无条件
			$y,\bar{x},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-x,z$.	$h00$: $h=2n$ $hh0$: 无条件
4	e	m	$x,\frac{1}{2}+x,z$; $\bar{x},\frac{1}{2}-x,z$; $\frac{1}{2}+x,\bar{x},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,x,\bar{z}$.	特殊：如上，此外还有无附加条件
4	d	2	$0,0,z$; $0,0,\bar{z}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$.	hkl: $h+k=2n$
2	c	mm	$0,\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},0,\bar{z}$.	$hk0$: $h+k=2n$
2	b	$\bar{4}$	$0,0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	hkl: $h+k=2n$
2	a	$\bar{4}$	$0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.	hkl: $h+k=2n$

图 1.34　空间群 $P\bar{4}2_1m$ 的对称元素、等效点系及衍射出现的条件[9]

子的 NH_2 键朝上如 ╲╱ C ‖ O，另一个分子的 NH_2 键朝下如 O ‖ C ╱╲，这也符合水平面内的 2_1 螺旋轴的要求。由此可见 $\bar{4}2_1m$ 中的 $\bar{4}$ 次旋转倒反对称和 2_1 螺旋对称是由四个尿素分子的对称分布产生的，而尿素分子本身并不具有这种对称。这种 $\bar{4}$ 和 2_1 对称符合形状不规则的分子密堆要求，而 4 和 2 旋转轴就不是这样。

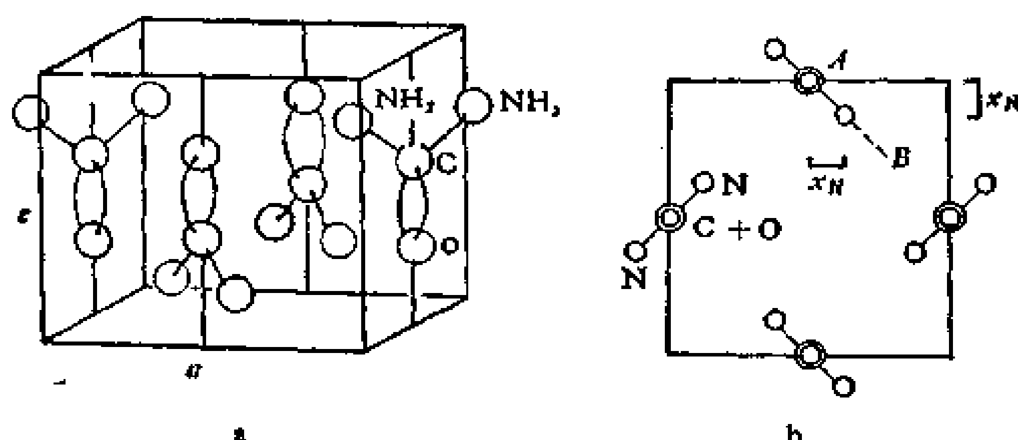


图 1.35 尿素的晶体结构(a)及其在(001)上的投影(b)

每个单胞中有两个碳原子和两个氧原子，在等效点位置中只能都处于 c 这个具有 $2\,mm$ 对称的特殊位置，坐标都是 $0,\frac{1}{2},z;\frac{1}{2},0,\bar{z}$；只不过 z 不同而已，$z_C=0.335$，$z_O=0.60$。四个氮原子应处于具有 m 对称的特殊位置 e，$x_N=0.145$，$z_N=0.18$。这些原子的坐标参量是通过分析衍射强度确定的。八个氢原子可处于有三个待定参数 x, y, z 的一般位置 f 或两套有四个等效点的特殊位置，但由于氢对X射线散射非常弱，无法从试验确定它们的位置(氢对电子的散射相对来说不是那么弱，在有些情况下可用电子衍射确定氢原子的位置，这是电子衍射结构分析的一个特点，见 10.5 节)。

1.4 约 化 胞*

1.4.1 约化条件

如前所述，晶体的平移对称关系可以用空间点阵描述，也可以用其中的最小重复单元(基胞)描述。一般说来，对应于一种基胞，只有一种点阵，但反之则不然，对应于一种点阵，基胞却有无穷的选法(见图 1.1 c)。换句话说，基胞的选法不是唯一的。为此，Niggli 借用代数中正二次型的约化解的唯一性，发展了布喇菲早在上个世纪提出的约化胞概念。约化胞的特点是在不考虑对称的情况下有唯一的选法。

基胞由不共面的三个初基平移矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 确定，任一点阵矢量皆可由此导出，如

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}. \tag{1.7}$$

这三个基矢的长 a, b, c 及夹角 α, β, γ 就是决定基胞或点阵的六个参量。另一方面，上式也可写成

$$\begin{aligned} r^2 = &uu\mathbf{a}\cdot\mathbf{a} + vv\mathbf{b}\cdot\mathbf{b} + ww\mathbf{c}\cdot\mathbf{c} \\ &+ 2\,vw\mathbf{b}\cdot\mathbf{c} + 2\,wu\mathbf{c}\cdot\mathbf{a} + 2\,uv\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}, \end{aligned} \tag{1.8}$$

其中六个基矢标量积可列成矩阵

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{b}\cdot\mathbf{c} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} \end{pmatrix}. \tag{1.9}$$

第一行的三个对称元素决定基胞的三个边长 a, b, c，第二行的三个不对称元素还与基胞三个边的夹角有关，如 $\mathbf{b}\cdot\mathbf{c} = bc\cos\alpha$ 等。因此我们也可以用这六个基矢标量积作为描述基胞的参量。

---

* 对初学者这一节可先略去。

方程式(1.8)是代数中的三元正二次型，对应确定的正值r^2，六个标量积可以有无穷套解，但其中只有一套属于约化解。约化条件有严格的数学推导和意义，但是我们将主要从约化胞的几何关系加以说明。

约化胞是基胞，其中只包含一个阵点。为了与布喇菲胞区别，令约化胞的三个约化矢为$\mathbf{a}'$，$\mathbf{b}'$，$\mathbf{c}'$，它们的向指顺序遵循右手规则，且$a' \leqslant b' \leqslant c'$。约化胞的三个约化矢是三个不共面的最短的点阵矢量，这是比较容易确定的，除此之外，还应考虑约化矢间的夹角。如两个约化矢间的夹角小于90°，其标量积有正值，否则为负值，后者还包括夹角等于90°而标量积等于零的情况。在后一情况下，为了显示标量积有负值，将标量积取绝对值后再冠以负号，如$-|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|$，以资与有正值的$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$相区别。

在基矢标量积矩阵中，三个不对称标量积的可能排列组合如下：

	第Ⅰ种类型			第Ⅱ种类型			向指
	$\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}$	$\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}$	$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$	$\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}$	$\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}$	$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$	
原始情况	+	+	+	−	−	−	abc右手
a 轴反向	+	−	−	−	+	+	$\bar{a}bc$左手
b 轴反向	−	+	−	+	−	+	$a\bar{b}c$左手
c 轴反向	−	−	+	+	+	−	$ab\bar{c}$左手
b,c 两个轴反向	+	−	−	−	+	+	$a\bar{b}\bar{c}$右手
c,a 两个轴反向	−	+	−	+	−	+	$\bar{a}b\bar{c}$右手
a,b 两个轴反向	−	−	+	+	+	−	$\bar{a}\bar{b}c$右手
a,b,c 三个轴反向	+	+	+	−	−	−	$\bar{a}\bar{b}\bar{c}$左手

从三个不对称标量积全有正值或全有负值(包括零)出发，改

变一个轴的方向，两个标量积变号，向指相反；改变两个轴的方向，仍然是两个标量积同时变号，但向指不变；改变三个轴的方向，标量积符号不变，但向指相反。由此可见，三个不对称标量积中有奇数个正值的为一组，可用三个全有正值为代表，基矢间夹角全为锐角，称为第Ⅰ种类型；另一组是有奇数个负值，可用三个全有负值为代表，基矢间夹角全为钝角，称为第Ⅱ种类型。通过改变基矢的方向，每个标量积既可以有正值，也可以有负值，三个基矢顺序的向指可以是右手型，也可以是左手型，但只能在所属类型内变动而不会从一种类型改变到另一种类型。对于这二种类型的约化胞，Niggli 给出的约化条件列于表 1.5 中。

主要条件保证 $\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}'$ 是三个最短的点阵矢量，且 $a'\leqslant b'\leqslant c'$。除了要求约化胞的三个坐标平面上的二维约化胞中短面对角线方向的点阵矢量的长一定要大于或等于两个边上的约化矢的长外（如(1.2)式），还要求约化胞中最短的体对角线方向的点阵矢量一定要大于或等于最长的约化矢 $\mathbf{c}'$ 的长。在第Ⅰ类约化胞中，最短的体对角线方向的点阵矢量是 $\mathbf{a}'-\mathbf{b}'+\mathbf{c}'$ 或 $-\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'$，根据(1.10)可以证明它们都长于或等于 $\mathbf{c}'$。例如，从 $\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'\geqslant\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$ 及 $\frac{1}{2}\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'\geqslant\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$ 可得

$$
\begin{aligned}
|\mathbf{a}'-\mathbf{b}'+\mathbf{c}'| = (&\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'+\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'+\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'-2\,\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}' \\
&+2\,\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'-2\,\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}')^{1/2}\geqslant c'.
\end{aligned}
$$

对于第Ⅱ类约化胞，最短的体对角线方向的点阵矢量是 $\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'$，从不对称约化矢标量积均为负值及 $|\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'|\geqslant c'$ 可得(1.12 b)。

在一些特殊几何条件下，如两个约化矢的长相等或构成菱形点列（也就是有心矩形点列），光凭不共面的三个最短的点阵矢量还不能唯一地确定约化胞。为此，还有必要进一步

表 1.5 约 化 胞 条 件

A. 正约化型，第Ⅰ类约化胞，三个夹角<90°

主要条件：

$$a'\cdot a'\leqslant b'\cdot b'\leqslant c'\cdot c';\ b'\cdot c'\leqslant \tfrac{1}{2}b'\cdot b';\ c'\cdot a'\leqslant \tfrac{1}{2}a'\cdot a';\ a'\cdot b'\leqslant \tfrac{1}{2}a'\cdot a' \tag{1.10}$$

特殊条件：

(a) 如 $a'\cdot a'=b'\cdot b'$， 则 $b'\cdot c'\leqslant c'\cdot a'$

(b) 如 $b'\cdot b'=c'\cdot c'$， 则 $c'\cdot a'\leqslant a'\cdot b'$

(c) 如 $b'\cdot c'=\tfrac{1}{2}b'\cdot b'$， 则 $a'\cdot b'\leqslant 2c'\cdot a'$ (1.11)

(d) 如 $c'\cdot a'=\tfrac{1}{2}a'\cdot a'$， 则 $a'\cdot b'\leqslant 2b'\cdot c'$

(e) 如 $a'\cdot b'=\tfrac{1}{2}a'\cdot a'$， 则 $c'\cdot a'\leqslant 2b'\cdot c'$

B. 负约化型，第Ⅱ类约化胞，三个夹角≥90°

主要条件：

(a) $a'\cdot a'\leqslant b'\cdot b'\leqslant c'\cdot c';\ |b'\cdot c'|\leqslant \tfrac{1}{2}b'\cdot b';\ |c'\cdot a'|\leqslant \tfrac{1}{2}a'\cdot a';\ |a'\cdot b'|\leqslant \tfrac{1}{2}a'\cdot a'$

(b) $(|b'\cdot c'|+|c'\cdot a'|+|a'\cdot b'|)\leqslant \tfrac{1}{2}(a'\cdot a'+b'\cdot b')$ (1.12)

特殊条件：

(a) 如 $a'\cdot a'=b'\cdot b'$， 则 $|b'\cdot c'|\leqslant |c'\cdot a'|$

(b) 如 $b'\cdot b'=c'\cdot c'$， 则 $|c'\cdot a'|\leqslant |a'\cdot b'|$

(c) 如 $|b'\cdot c'|=\tfrac{1}{2}b'\cdot b'$， 则 $a'\cdot b'=0$ (1.13)

(d) 如 $|c'\cdot a'|=\tfrac{1}{2}a'\cdot a'$， 则 $a'\cdot b'=0$

(e) 如 $|a'\cdot b'|=\tfrac{1}{2}a'\cdot a'$， 则 $c'\cdot a'=0$

(f) 如 $(|b'\cdot c'|+|c'\cdot a'|+|a'\cdot b'|)=\tfrac{1}{2}(a'\cdot a'+b'\cdot b')$，则 $a'\cdot a'\leqslant 2|c'\cdot a'|+|a'\cdot b'|$

规定约化胞中三个约化矢间的夹角关系，这就是表 1.5 中的特殊条件．这些附加的约化条件代表下述几种几何关系．

(1) 当两个约化矢的长相等时，如图 1.36 中的 $a'=b'$，由三个最短的点阵矢量构成的平行六面体有两种可能．一个平行六面体的基矢是 $\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}'$；另一个的基矢是 $\mathbf{a}=-\mathbf{b}',\mathbf{b}=-\mathbf{a}',\mathbf{c}=-\mathbf{c}'$．这两个平行六面体不但有相同的边长 ($a=a'$，$b=b'$，$c=c'$)，并且夹角的数值也相等 ($\alpha=\beta'$，$\beta=\alpha'$，$\gamma=\gamma'$)，只不过夹角命名的顺序不同而已．在这种特殊情况下，如不对夹角关系作具体规定，约化胞的选法还不是唯一的．特殊约化条件(1.11a)规定，当 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'=\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ 时，$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\leqslant\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'$．换句话说，当 $a'=b'$，$\cos\alpha'\leqslant\cos\beta'$ 或者 $\beta'\leqslant\alpha'$．这就规定了第三个约化矢 $\mathbf{c}'$ 应在 $\mathbf{a}',\mathbf{b}'$ 的角平分面的 $\mathbf{a}'$ 这一边．$\mathbf{c}$ 不满足这一要求，因此由基矢 $\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$ 构成的基胞不是约化胞．

图 1.36 当两个约化矢的长相等时 ($a'=b'$)，选择 $\alpha'>\beta'$ 的 $\mathbf{c}'$ 为第三个约化矢；⊕ 上一层的阵点；⊖ 下一层的阵点

约化条件(1.11 b)规定在 $b'=c'$ 时 $\gamma'\leqslant\beta'$。在第Ⅱ类约化胞的情况下，相似的约化条件(1.13 a,b)规定 $|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|\leqslant|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|$，$|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|\leqslant|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|$，也就是 $(\pi-\gamma')\leqslant(\pi-\beta')$，$(\pi-\beta')\leqslant(\pi-\alpha')$。换句话说，约化胞中有两个或三个约化矢等长时，夹角的选择规律是：α' 最接近 90°，β' 次之，γ' 再次之。

(2) 在第Ⅰ类约化胞中，当两个约化矢有图 1.37 中所示的 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 关系时，由这两个约化矢构成的点阵平面是有心矩形点列。在这种特殊情况下，由三个最短的点阵矢量构成的平行六面体也有两种选法。一个的基矢是 $\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}'$，另一个是 $\mathbf{a}=-\mathbf{a}',\mathbf{b}=\mathbf{b}'-\mathbf{a}',\mathbf{c}=-\mathbf{c}'$。显然，$a=a'$，$b=b'$，

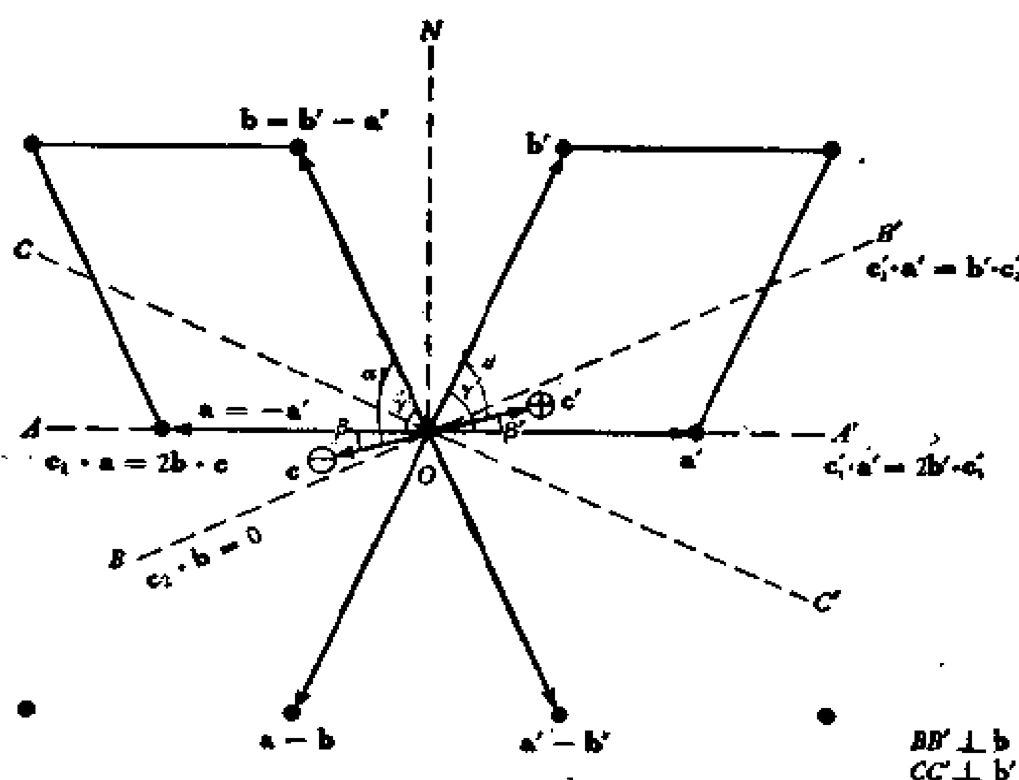


图 1.37　当 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 时，选投影在 $A'OB'$ 区内的 $\mathbf{c}'$ 为第三个约化矢：

⊕ 上一层的阵点；⊖ 下一层的阵点

$c=c'$，$\alpha\neq\alpha'$，$\beta=\beta'$，$\gamma=\gamma'$。为了克服这种不唯一性，又作了(1.11 c—e)的规定。例如，当 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$，则 $\mathbf{c}'$ 的选择应满足 $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'\leqslant 2\,\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$。在图 1.37 中($BB'$与 $\mathbf{b}'-\mathbf{a}'$ 正交，CC' 与 $\mathbf{b}'$ 正交)，应选铅直投影在$A'OB'$ 区内的$\mathbf{c}'$，而不选在AOB 区域内的 $\mathbf{c}$。OA' 是点阵矢量 $\mathbf{b}'$ 及$\mathbf{a}'-\mathbf{b}'$ 的等分角面在图上的截线，在这个面上的点阵矢量 $\mathbf{c}_1'$ 满足 $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}_1'=(\mathbf{a}'-\mathbf{b}')\cdot\mathbf{c}_1'$即 $\mathbf{c}_1'\cdot\mathbf{a}'=2\,\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}_1'$。$OB'$ 是与点阵矢量$\mathbf{a}'-\mathbf{b}'$ 正交的平面在图上的截线，在这个面上的点阵矢量 $\mathbf{c}_2'$ 满足 $\mathbf{c}_2'\cdot\mathbf{a}'=\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}_2'$。由此可见，在 $A'OB'$ 区域内的 $\mathbf{c}'$ 是约化胞的第三个约化矢，这就唯一地确定了在这种特殊情况下约化胞的选法。同理可以证明第三个约化矢的投影不可能在 $A'OC'$ 及 AOB 区域内，这是因为与特殊约化条件(1.11 e) 相违。如第三个约化矢的投影在 $B'ON$ 区域内，约化胞的选法也是唯一的。因为与$\mathbf{c}'$ 相对应的 $\mathbf{c}(=-\mathbf{c}')$的投影将落在 BON 区域之外，$\alpha>90°$，而 β，γ 均小于 90°。如前所述，这与三个夹角都是钝角的情况属于一个类型。从下一节中将要讨论的特殊约化条件(1.13 e)即 $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=0$，可以看出，$\mathbf{c}$ 与 $\mathbf{a}$ 显然不满足这一条件，因此不可能是约化胞。

特殊约化条件(1.11 c)，(1.11 d)与上述情况相似，不再赘述。

(3) 在第Ⅱ类约化胞中，当两个约化矢有图 1.38 中所示的 $|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 关系时，由这两个约化矢构成的点阵平面也是有心矩形点列。这时，约化胞的选法是唯一的，$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=0$。这是因为，当两个约化矢 $\mathbf{a}'$ 与 $\mathbf{b}'$ 间的夹角等于或大于 90° 时，第三个点阵矢量的铅直投影只有落在 $A'ON'$ 区域内(或与其相当的 AON 区域内，AA' 与 $\mathbf{b}'$ 正交)，才能使三个夹角皆为钝角，如点阵矢量 $\mathbf{c}$。但如改选 $\mathbf{a}=-\mathbf{a}'$，$\mathbf{b}=-\mathbf{a}'-\mathbf{b}'$，则

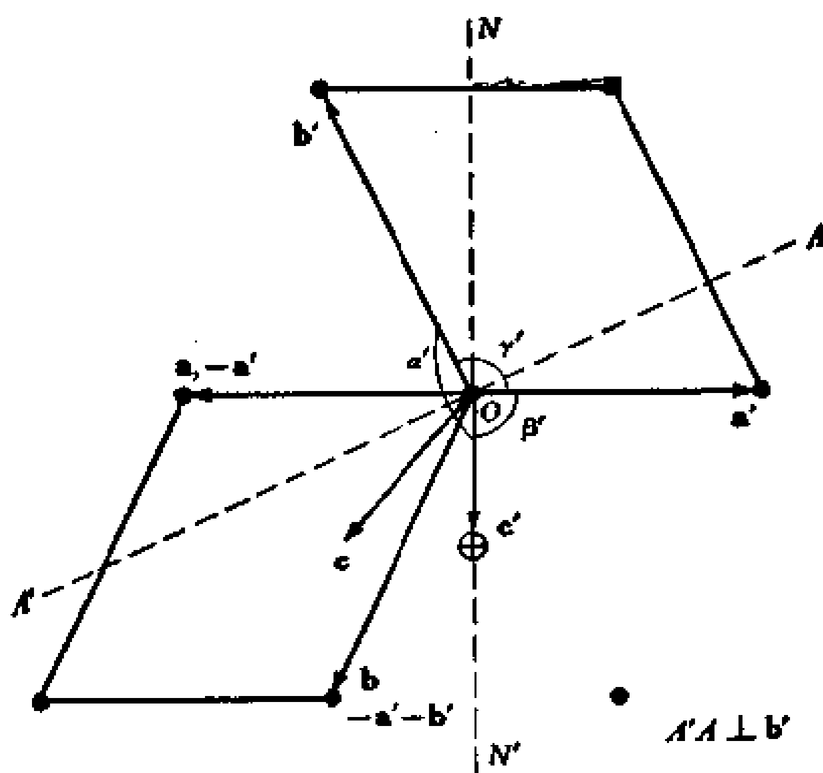


图 1.38 当 $|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 时，第三个约化矢 $\mathbf{c}'$ 的投影在 ON′ 上，$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=0$；⊕ 上一层的阵点

由 $\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$ 三个点阵矢量构成的平行六面体的三个夹角皆为锐角，这是上一节中已讨论的第Ⅰ类约化胞的情况. 由此可见，当 $|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 时，只有满足 $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=0$ 的第三个约化矢 $\mathbf{c}'$ 才能是第Ⅱ类约化胞. 约化条件 (1.13 c)，(1.13 d)与此相似.

(4) 在第Ⅱ种类型的约化胞中，如最短的体对角线 $\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'$ 的长与第三个最短的点阵矢量 $\mathbf{c}'$ 的长相等，除了由 $\mathbf{a}'$，$\mathbf{b}'$，$\mathbf{c}'$ 构成的平行六面体外，还有一个由 $\mathbf{a}=-\mathbf{a}'$，$\mathbf{b}=-\mathbf{b}'$，$\mathbf{c}=\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'$ 构成的平行六面体(图 1.39). 显然，点阵矢量 $\mathbf{c}'$ 及 $\mathbf{c}$ 的端点，也就是上一层的阵点，一定在点阵矢量 $\mathbf{a}'+\mathbf{b}'$ 或 $\mathbf{a}+\mathbf{b}$ 的中垂面上. 由于这两个平行六面体(夹角 $\gamma=\gamma'$，

其它夹角均不等）不是由对称元素联系起来的，约化胞的选择还必须予以规定。

从 $c=|\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'|=c'$ 得

$$(\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'-|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|-2|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|)+$$
$$+(\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'-|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|-2|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|)=0.$$

如令 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'-|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|-2|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|\leqslant 0$ 为约化条件(1.13 f)，则相应还有 $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'-|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|-2|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|\geqslant 0$。这两个不等式实际上就是

$$\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}'\leqslant|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|;\quad \mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}\geqslant|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|.$$

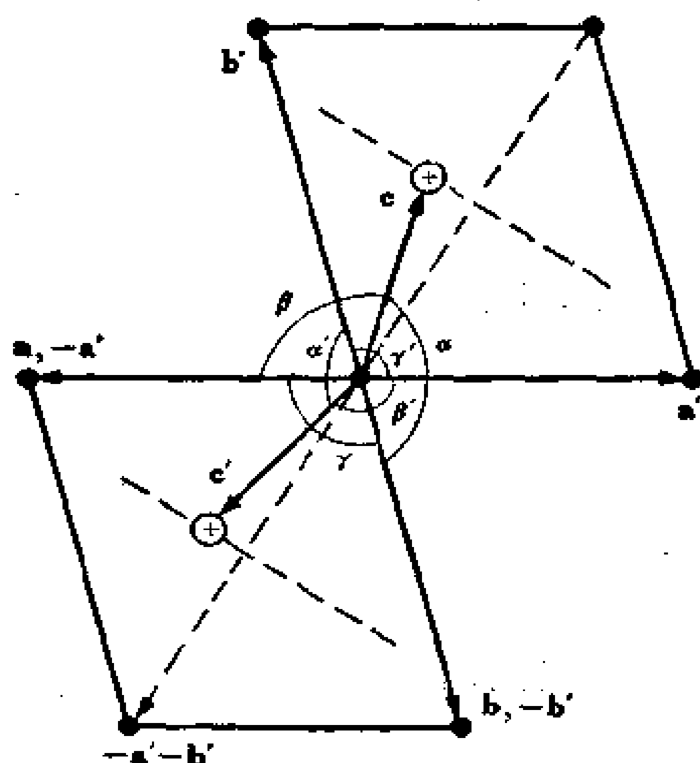


图 1.39　当 $c'=|\mathbf{a}'+\mathbf{b}'+\mathbf{c}'|$ 时，应选投影落在 $-\mathbf{a}'$ 及 $-\mathbf{a}'-\mathbf{b}'$ 之间的 $\mathbf{c}'$ 为第三个约化矢；⊕上一层的阵点

它的几何意义是在这两个第Ⅱ种类型的平行六面体中，选其中 $\beta'\geqslant\beta$，$\alpha'\leqslant\alpha$ 的为约化胞。换句话说，第三个点阵矢量 $\mathbf{c}'$ 在 $\mathbf{a}'$，$\mathbf{b}'$ 构成的点阵平面上的铅直投影，应落在 $-\mathbf{a}'-\mathbf{b}'$ 的

靠近$-\mathbf{a}'$的一侧.

综上所述,根据代数中三元正二次型的约化条件,无论是对约化矢的长还是它们之间的夹角，都有严格地规定．换句话说,约化胞的选法是唯一的．这种唯一性,无论是对晶体点阵的几何分析[12-16],晶体结构的分类[16],还是单晶体的X射线及电子衍射图的标定[17,18],都是很有用的．因此，近十年来,关于约化胞的研究还是比较活跃的[12-29]．这也是为什么在上述场合下,我们宁可使用约化胞,而不直接使用包含有更丰富的对称内容的布喇菲胞.

应当指出，过去的文献对于约化胞的概念有过一段混乱．前两版的"国际X射线晶体学表"第Ⅰ卷中所载的约化胞实际上是Delaunay胞，它的选法不唯一，这在第三版(1969年)已更正过来，改用Niggli的约化胞[2]． Buerger等[19-21]在转载Niggli的约化胞理论时，只注意了选不共面的三个最短的点阵矢量(表1.5中的主要条件)，忽略了有关夹角的特殊约化条件．根据Gruber的分析[23]，这样得出的Buerger胞在面心立方点阵，底心(侧心)单斜点阵及三斜点阵中不是唯一的．为了与Delaunay胞和Buerger胞等区别，也有人把约化胞称为Niggli约化胞或Niggli胞.

1.4.2 约化胞类型

对应于14种布喇菲点阵或布喇菲胞,根据上节中所述的约化条件，Niggli导出44种约化胞或约化型(见表1.6—1.11及附图)．布喇菲胞的基矢用$\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$表示，如有两个或三个相等，则用带下标的同一符号表示．约化胞的特征参量是约化矢$\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}'$的标量积;,三个对称的标量积只与约化矢的长有关，而三个不对称的标量积则还与约化矢间的夹角有

关．在第Ⅱ类约化胞中，三个不对称标量积不为零即为负值，在后一情况下用$-|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|$或$-|s_{ij}|$等符号表示之．

Niggli 推导约化胞的方法是：首先从布喇菲点阵中几个较短的点阵矢量的长度关系，找出不在一个平面上三个最短矢量的长 $\mathbf{a}',\mathbf{b}',\mathbf{c}'$；然后再根据约化条件(1.10)至(1.13) 规定的夹角关系，确定三个约化矢及其与布喇菲胞的基矢之间的关系；由此进一步找出约化矢标量积．每一种约化胞有其特定的一套约化矢标量积关系，因此由这些参数就可以唯一地确定约化胞．44 种约化胞的推导只见诸于 Niggli 在 1928 年的原著[1]，不易查找，为此下面作一简单但又比较系统的介绍(应当指出，表 1.6—1.11 中约化胞的序号的编排只是为了叙述的方便，与国际X射线晶体学表卷Ⅰ给出的序号不同．后者是根据约化矢标量积间的关系编排的，我们在表 1.12 中也是这样)．

在1.3.1节中，立方晶系的三种布喇菲点阵是由有特殊α角的菱面体点阵导出的；反之，相应的三种约化胞都是菱面体单胞．无论是三个对称的标量积，还是三个不对称的标量积，它们都有相同的数值(见表 1.6 及附图)．对应于三种立方点阵有三种约化胞．简单立方点阵的基矢就是约化矢．体心立方点阵的约化矢在体对角线方向，$\alpha'=\cos^{-1}(-1/3)=109°28'$．面心立方点阵的约化矢在面对角线方向，$\alpha'=\cos^{-1}(1/2)=60°$．这两种约化胞不再显示立方点阵的对称特征．

简单四方点阵中 c 轴是特征轴(4 次轴)，不能象 $\mathbf{a}_1$ 与 $\mathbf{a}_2$ 那样互换．约化胞有两种，一种与 $c>a$ 对应，另一种与 $c<a$ 对应(见表 1.7 及附图)．对于体心四方点阵，除了 c，a 这两个点阵参数外，还应考虑体对角线方向的阵点间的距离 $d=$

$\frac{1}{2}(2a^2+c^2)^{1/2}$. 根据这些数值的大小有四种约化胞，其中No.7 及 No.8 两种的三个约化矢都是体对角线方向的点阵矢量。它们之所以是两种约化型是因为在 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'=\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'=\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ 的情况下，约化条件是$|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|\leqslant|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|\leqslant|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|$。在No.7约化胞中，$c<a$, $|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|=\frac{1}{4}|(-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{c})\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2+\mathbf{c})|=\frac{1}{4}|c^2-2a^2|$，因此$|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|\geqslant|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|=|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|=\frac{1}{4}|-c^2|$；而在No.8约化胞中，$c>a$, $|\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'|=|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|=\frac{1}{4}|-c^2|\geqslant\frac{1}{4}|c^2-2a^2|=|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|$。另外两种情况是 c 或 a 较 d 短，由 $\mathbf{a}$ 或 $\mathbf{c}$ 分别与两个对角线方向的点阵矢量构成约化胞。在No.9 约化胞中三个约化矢的长为 a,a,d 的情况下，由于$|\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'|=|\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'|=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$，这都要求 $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'=0$，但其它两个不对称标量积都不等于零，尽管有两个边长相等，这种约化胞也不显示四次对称特征。当$c/a=\sqrt{2}$时，这相当于面心立方点阵中No 3约化胞。

六角晶系只有一个简单六角点阵，根据轴比关系有No 10 及No. 11 两种约化型，一如简单四方点阵一样，见表 1.8 及附图。

菱面体点阵中的阵点间距可借助三重六角点阵分析，除了原来的菱面体点阵参数 a 外，还应考虑a_H及c_H。在 $109°28'>\alpha>60°$ 范围内（90° 除外），约化胞是菱面体单胞（No. 13 及No.14）. 根据 α 是小于还是大于 90°，不对称标量积全为正值或全为负值，分别属于两种约化型。但与面心立方点阵和体心立方点阵导出的菱面体约化胞不同，它们的三个不对称标量积虽然都相等，但随夹角 α 变化而变动。在这个范围之外，a_H 或 c_H 最短，由 $\mathbf{a}_H$（如 $\mathbf{a}_{H1}=\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2$）或 $\mathbf{c}_H=\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3$ 与

a 构成No.12 及No.15 两种约化胞。在这种情况下，它们就不再显示菱面体的三次对称特征。

在正交晶系中，布喇菲点阵有简单、体心、面心和底心四种，除底心(C 心) 点阵中 c 轴为特征轴外，其它三种点阵中无特殊轴，可令$a \leqslant b \leqslant c$。与简单正交点阵对应的只有一种约化胞(表 1.9中No.16)。在体心正交点阵中，根据a, b, c 及 $d=\frac{1}{2}(a^2+b^2+c^2)^{1/2}$ 的数值大小关系，三个约化矢的长分别是

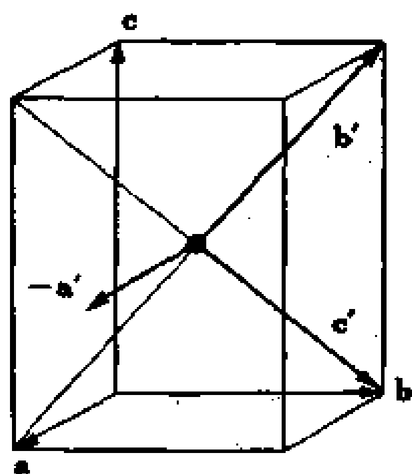


图 1.40 与c 在一个平面上的体对角线方向的点阵矢量不是约化矢

d, d, d; a, d, d; a, b, d。在No.18 约化胞中三个约化矢的长为 a, d, d 的情况下，显然不能选与 a 同在一个平面上对角线方向的两个点阵矢量为约化矢。也不应选与 c 同在一个平面上对角线方向的两个点阵矢量为约化矢，如图 1.40 所示。因为，从 $\mathbf{b}'=\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$, $\mathbf{c}'=\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{b}-\mathbf{c})$ 得出 $2\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'=\frac{1}{2}(a^2+b^2-c^2)$，而 $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'=\frac{1}{2}a^2 \geqslant 2\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'(b \leqslant c)$。这违反约化条件(1.11 d 及 e) 给出的当 $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'=\frac{1}{2}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 时，$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}' \leqslant 2\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$ 及 $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}' \leqslant 2\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$ 的规定。而在表 1.9 中的No. 18 约化胞中，$\mathbf{b}'$, $\mathbf{c}'$ 均与 b 在一个平面上，在这种情况下，$2\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'=\frac{1}{2}(a^2-b^2+c^2) \geqslant \frac{1}{2}a^2=\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'=\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$。这与约化条件(1.11 d 及 e)的规定相符。

在面心正交点阵中，除最小的点阵参数 a 外，还应考虑

a,b 面上对角线方向的阵点距离 $f_1=\frac{1}{2}(a^2+b^2)^{1/2}$ 及 a，c 面上对角线方向的阵点距离 $f_2=\frac{1}{2}(a^2+c^2)^{1/2}$。在这种情况下，$b$ 大于 a，但不可能小于 f_1，因此有 $a<f_1<b<c$。c 不可能小于 f_2，而 a，f_1，b 及 a，f_1，f_1 又是在一个平面上三个矢量的长，因此仅需考虑 a，f_1，f_2 这三个长之间的关系。如 $f_1<a<f_2$，三个约化矢的长是 f_1，f_1，f_2(表 1.9 中No.20约化胞)。如 $a<f_1<f_2$，则三个约化矢的长是a，f_1，f_2(表1.9中 No. 21约化胞)。这是面心正交点阵中仅有的两种约化型。

在底心正交点阵中，c 是一个特殊轴。当 a，b 面上的对角线方向的阵点距离 f 比 a 短时，仅有 f，f，c 及 c，f，f 两种约化型(表 1.9 中No.22及No.23 约化胞)。如 $a<f<b$，除 a，f 外还应考虑 c。根据 c 的大小有 a，f，c；a，c，f；c，a，f 三种约化型(表 1.9 中No.24，No.25 及 No. 26)。由于c与a及面对角线方向的点阵矢量都正交，所以这五个约化胞中都有两个不对称约化矢标量积等于零，但第三个不是零，因此不再显示正交点阵的对称特征。 $a=f$ 或 $b=\sqrt{3}\,a$ 相当于简单六角点阵。

在单斜晶系中，一般令 b 与二次对称轴平行(国际X射线晶体学表中称此为第二种配置，第一种配置是 c 与二次轴平行)，a，c 均与 b 正交，而它们之间的夹角 $\beta>90°$。因此，在选择约化胞时，除了 a，b，c 三个点阵参数外，还应考虑 β 角大小的影响。单斜点阵有简单单斜和底心单斜两种（Niggli 的原著[1]以及国际X射线晶体学表卷 1 还引用了体心单斜点阵，并得出三种约化胞(表1.10中No.33，No.41，No.42)。这三种约化胞也可以由底心单斜点阵导出[25]，鉴于体心单斜点阵不是常用的布喇菲点阵，下面的讨论统一用底心单斜点阵)。

在简单单斜点阵中，可令 $a<c$，于是有

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}=\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}=0<2|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|\leqslant a^2\leqslant c^2. \qquad (1.14)$$

后边的不等式即约化条件(1.12 a)。在 $a<c$ 的情况下，根据 b 的大小有 $a<b<c$(No.27)，$b<a<c$(No.28)，$a<c<b$(No.29)三种约化胞(表 1.10)。

在底心单斜点阵中，除了基矢 **b** 已特殊规定外，由于在 C 面上引入底心阵点，**a** 与 **c** 两个基矢方向的轴也不再是等效的。基矢 **a** 是与 **b** 正交并与之构成二维底心点阵的最短的矢量，**c** 是与 **b** 正交并与 **a** 成钝角的最短的矢量。(1.14)式改写成

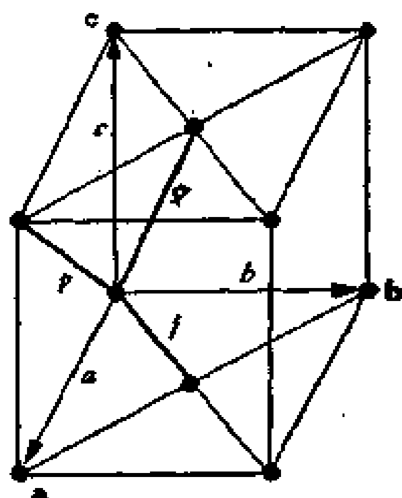


图 1.41 底心单斜点阵中的几个较近的阵点

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}=\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}=0\leqslant 2|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|\leqslant a^2, \qquad (1.15)$$

$$|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|\leqslant c^2, \qquad (1.16)$$

(1.16)式是引入底心阵点的结果，这里不作推导，但将在下面加以说明。

底心单斜点阵中约化胞的选法比底心正交点阵复杂得多[26]。除了 a，b，c 及底心阵点到原点的距离 f 外，由于 $\beta>90°$，[101]方向的阵点距离 p 及 $\frac{1}{2}$[112]方向的阵点距离 q 也应考虑在内。根据(1.15)式及图 1.41 有：

$$f=\frac{1}{2}(a^2+b^2)^{1/2},$$

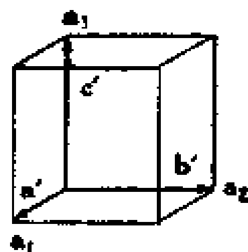
$$p=(a^2+c^2-2|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|)^{1/2}\geqslant c, \qquad (1.17)$$

$$q=\frac{1}{2}(a^2+b^2+4c^2-4|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|)^{1/2}>f. \qquad (1.18)$$

从底心单斜点阵中单胞的选法也可以得出上述不等式。

表 1.6 与立方晶系

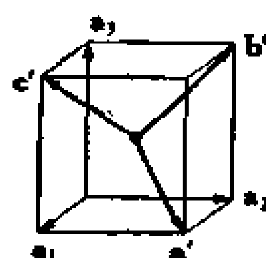
序号及图	布喇非胞					约
	布喇非点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	$\mathbf{a}'$
No.1	简单立方		a	a	a	$\mathbf{a}_1$
No.2	体心立方 $d=\sqrt{3}a/2$	$d<a$	d	d	d	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_3)$
No.3	面心立方 $f=\sqrt{2}a/2$	$f<a$	f	f	f	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)$



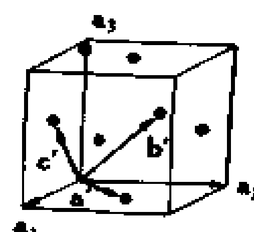
No.1

对应的约化胞

化胞				
化矢		约化矢标量积		
b'	c'	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$b'\cdot b'$ $c'\cdot a'$	$c'\cdot c'$ $a'\cdot b'$
a_2	a_3	$a'\cdot a'$ 0	$a'\cdot a'$ 0	$a'\cdot a'$ 0
$\frac{1}{3}(-a_1+a_2+a_3)$	$\frac{1}{3}(a_1-a_2+a_3)$	$a'\cdot a'$ $-\frac{a'\cdot a'}{3}$	$a'\cdot a'$ $-\frac{a'\cdot a'}{3}$	$a'\cdot a'$ $-\frac{a'\cdot a'}{3}$
$\frac{1}{2}(a_2+a_3)$	$\frac{1}{2}(a_1+a_3)$	$a'\cdot a'$ $\frac{a'\cdot a'}{2}$	$a'\cdot a'$ $\frac{a'\cdot a'}{2}$	$a'\cdot a'$ $\frac{a'\cdot a'}{2}$



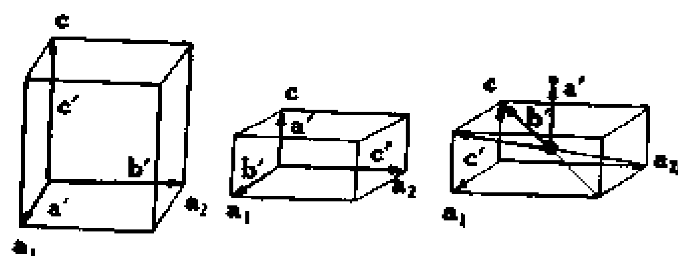
No.2



No.3

表 1.7 与四方晶系

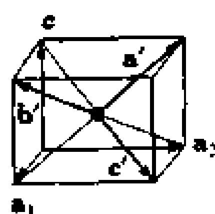
序号及图	布喇菲胞					约
	布喇菲点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	$\mathbf{a}'$
No.4	简单四方	$c>a$	a	a	c	$\mathbf{a}_1$
No.5		$c<a$	c	a	a	$\mathbf{c}$
No.6	体心四方 $d=\frac{1}{2}(2a^2+c^2)^{1/2}$	$c/a\leqslant\sqrt{2/3}$ $c\leqslant d<a$	c	d	d	$\mathbf{c}$
No.7		$1>c/a>\sqrt{2/3}$ $d<c<a$	d	d	d	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$
No.8		$\sqrt{2}>c/a\geqslant1$, $d<a<c$	d	d	d	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2-\mathbf{c})$
No.9		$c/a>\sqrt{2}$, $a<d<c$	a	a	d	$\mathbf{a}_1$



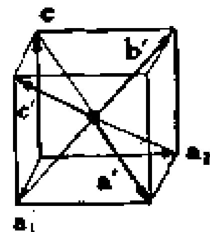
No.4　　No.5　　No.6

对应的约化胞

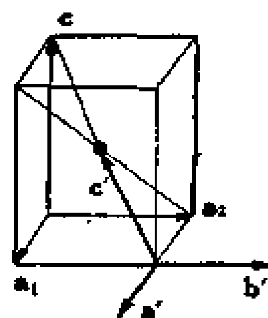
化	胞			
化	矢	约化矢标量积		
$\mathbf{b}'$	$\mathbf{c}'$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$
$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{c}$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 0	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 0	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ 0
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 0	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ 0	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ 0
$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{4}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$
$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2-\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{1}{2}(-\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'+\lvert\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'\rvert)$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{1}{2}(-\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'+\lvert\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'\rvert)$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'\rvert$
$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{1}{2}(-\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'+\lvert\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'\rvert)$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{1}{2}(-\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'+\lvert\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'\rvert)$
$\mathbf{a}_2$	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ 0



No.7



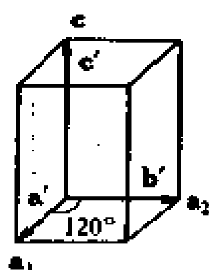
No.8



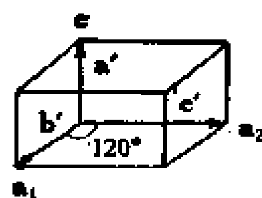
No.9

表 1.8 与六角及三角晶系

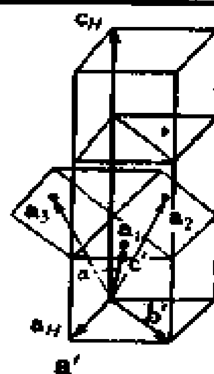
序号及图	布喇非胞		不在一个平面上三个最短矢量的长		
	布喇非点阵	基矢长度间的关系	a'	b'	c'
No.10	六角点阵	$c>a$	a	a	c
No.11	六角点阵	$c<a$	c	a	a
No.12	三角点阵 $a_H=[2a^2(1-\cos\alpha)]^{1/2}$ $c_H=[3a^2(1+2\cos\alpha)]^{1/2}$	$\alpha>60°$	a_H	a_H	a
No.13		$60°<\alpha<90°$	a	a	a
No.14		$90°<\alpha<109°28'$	a	a	a
No.15		$109°28'<\alpha$	c_H	a	a



No.10



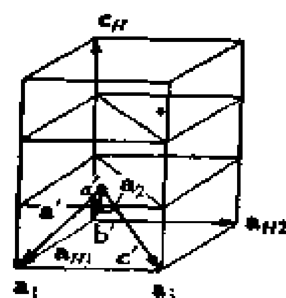
No.11



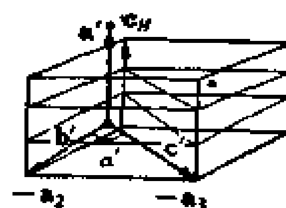
No.12

对应的约化胞

约化胞					
约化矢			约化矢标量积		
$\mathbf{a}'$	$\mathbf{b}'$	$\mathbf{c}'$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{c}$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 0	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 0	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $-\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$
$\mathbf{c}$	$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\frac{\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ 0	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ 0
$\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_3$	$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}_3$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$
$\mathbf{a}_1$	$\mathbf{a}_2$	$\mathbf{a}_3$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$
$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3$	$-\mathbf{a}_2$	$-\mathbf{a}_3$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\frac{1}{2}(\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $-\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'/3)$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $-\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{3}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $-\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{3}$



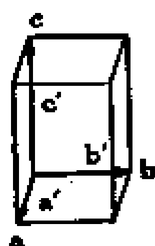
No.13(14)



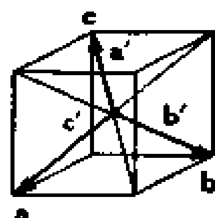
No.15

表 1.9 与正交晶系

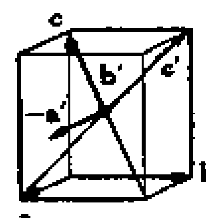
序号及图	布喇菲胞					约
	布喇菲点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	$\mathbf{a}'$
No.16	简单正交	$a\leqslant b\leqslant c$	a	b	c	$\mathbf{a}$
No.17	体心正交 $d=\frac{1}{2}(a^2+b^2+c^2)^{\frac{1}{2}}$	$d<a<b<c$	d	d	d	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}-\mathbf{b}+\mathbf{c})$
No.18		$a\leqslant d<b<c$	a	d	d	$-\mathbf{a}$
No.19		$a<b<d<c$	a	b	d	$-\mathbf{a}$
No.20	面心正交 $f_1=\frac{1}{2}(a^2+b^2)^{\frac{1}{2}}$ $f_2=\frac{1}{2}(a^2+c^2)^{\frac{1}{2}}$	$b<\sqrt{3}\,a$ ($f<a$), $a<b<c$	f_1	f_1	f_2	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{b})$
No.21		$b\geqslant\sqrt{3}\,a$ ($f\geqslant a$), $a<b<c$	a	f_1	f_2	$\mathbf{a}$



No.16



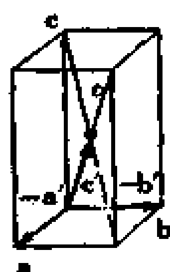
No.17



No.18

对应的约化胞

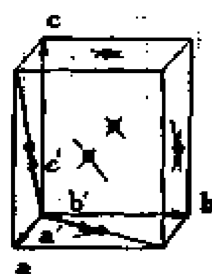
化	胞			
化	矢	约化矢标量积		
$\mathbf{b}'$	$\mathbf{c}'$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$
$\mathbf{b}$	$\mathbf{c}$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ 0	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ 0	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ 0
$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{b}-\mathbf{c})$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b}-\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'\rvert$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-(\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert-\lvert\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'\rvert)$
$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}-\mathbf{b}+\mathbf{c})$	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$
$-\mathbf{b}$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\frac{\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $-\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ 0
$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}-\mathbf{b})$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $-\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $-(\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'-2\lvert\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'\rvert)$
$\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{4}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$



No.19

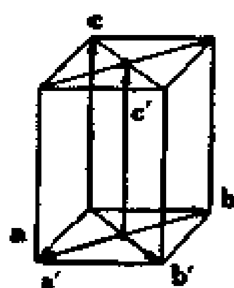


No.20

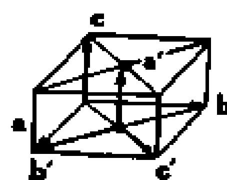


No.21

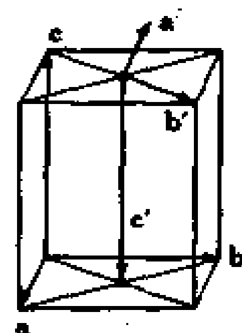
序号及图	布喇菲胞					约
	布喇菲点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	a′
No.22	底心正交 $a<b$ $f=\frac{1}{2}(a^2+b^2)^{\frac{1}{2}}$	$b<\sqrt{3}\,a$ $(f<a)$, $c\geqslant f$	f	f	c	$\frac{1}{2}$(a − b)
No.23		$b<\sqrt{3}\,a$ $(f<a)$, $c<f$	c	f	f	c
No.24		$b>\sqrt{3}\,a$ $(f>a)$, $c\geqslant f$	a	f	c	−a
No.25		$b>\sqrt{3}\,a$ $(f>a)$, $c<f$, $a\leqslant c$	a	c	f	a
No.26		$b>\sqrt{3}\,a$ $(f>a)$, $c<f$, $a>c$	c	a	f	−c



No.22



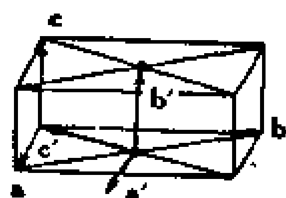
No.23



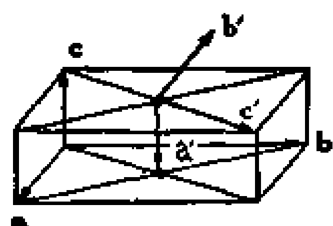
No.24

续表 1.9

化 胞				
化 矢		约化矢标量积		
b'	c'	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$b'\cdot b'$ $c'\cdot a'$	$c'\cdot c'$ $a'\cdot b'$
$\frac{1}{2}(a+b)$	c	$a'\cdot a'$ 0	$a'\cdot a'$ 0	$c'\cdot c'$ $-\lvert a'\cdot b'\rvert$
$\frac{1}{2}(a-b)$	$\frac{1}{2}(a+b)$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$b'\cdot b'$ 0	$b'\cdot b'$ 0
$\frac{1}{2}(a+b)$	$-c$	$a'\cdot a'$ 0	$b'\cdot b'$ 0	$c'\cdot c'$ $-\frac{a'\cdot a'}{2}$
c	$\frac{1}{2}(-a-b)$	$a'\cdot a'$ 0	$b'\cdot b'$ $-\frac{a'\cdot a'}{2}$	$c'\cdot c'$ 0
$-a$	$\frac{1}{2}(a+b)$	$a'\cdot a'$ $-\frac{b'\cdot b'}{2}$	$b'\cdot b'$ 0	$c'\cdot c'$ 0



No.25



No.26

B 面上对角线长 $p \geqslant c$，因为如 $p<c$，就应选 p 为单胞 c 边的长。同理 $q \geqslant f$，否则就应以 q 取代 f 为底心阵点的距离，因此不等式(1.18)成立，由此可以得出 (1.16) 式，$|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}| \leqslant c^2$。由于 $\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}$ 有负值，p 及 q 随 $\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}$ 的绝对值增大而减小，这一点在确定约化胞时应加以考虑。

与底心正交点阵一样，我们还是从分析 C 面上 a，b，f 三个长度的大小出发，考虑下述三种情况（f 至少要比 a，b 中的一个小）：

(i) $b<f<a$；

(ii) $a<f<b$；

(iii) $f<a, f<b$。

【i $b<f<a$】

在这种情况下需要分析 b 或 b 及 f 与其它长度的各种组合：

b, f, c　根据 c 的大小有 $b<f<c$，$b<c<f$ 及 $c<b<f$ 三种约化胞(表 1.10 中No.30—32)；

b, f, q　从 $f<q$ 可以确定只有 $b<f<q$ 一种约化胞(No.33)；

b, f, p 及 b, c, q　由于 $p \geqslant c$ 及 $q>f$，无须考虑；

b, c, p　构成体心单斜单胞，非约化情况。

【ii $a<f<b$】

仿照(i)的分析，仅需考虑 a, f, c 及 a, f, q 两种组合，前者中也有三种约化胞 (No.34—36)；而后者中无约化胞。从 $b^2>a^2 \geqslant 2|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|$ 得 $a^2+b^2-4|\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}|>0$，由此可从 (1.18) 式得出：当 $b>a$ 时，$q>c$，从而无约化胞。

【iii $f<a, f<b$】

在这种情况下需要考虑一个或两个边长为 f 的约化胞。

f, f, c　根据 c 的大小有 $f=f<c$ 及 $c<f=f$ 两种可

能组合（No.37（38)及No.39(40))，但在 $a>b$ 时不对称标量积有正值，而在 $a<b$ 时有负值．因此约化胞的选法有四种．

f, f, q　$b>a$，则 $q>c$，因此仅在 $b<a$ 的情况下才可能有 $q<c$。由于 $f<q$，仅有 $f=f<q$ 一种约化胞(No.41)。

f, f, p　由于 $p>c$，无约化胞．

c, p, f　如 $f<p$，这属于已考虑过的三种 f, f, c 约化胞；如 $p<f$，而 $c<p$，仅有一种 $c<p<f$ 约化胞（No.42)。由于 $f<q$，因此无须考虑 c, p, q 的可能性．

综上所述底心单斜点阵中约化胞的选法有 13 种，在有些情况下还有附加条件，详见文献[25,27]。

三斜晶系中仅有一种简单三斜点阵，约化胞基矢 $\mathbf{a}'$，$\mathbf{b}'$，$\mathbf{c}'$ 分别与三斜点阵基矢 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 相重．但是，由于不对称标量积或为全正，或为全负，因此有两种约化胞(No.43 及No.44)，六个标量积无一相同(表 1.11)．

1.4.3　Niggli 矩阵

Niggli 指出，44 种约化胞都有其独特的约化矢标量积关系，由这些标量积构成的矩阵

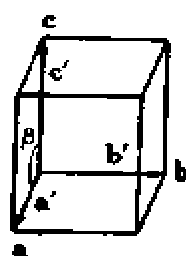
$$S=\begin{pmatrix}\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}' & \mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}' & \mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}' \\ \mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}' & \mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}' & \mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12}\end{pmatrix}$$

在文献中常称为 Niggli 矩阵．根据这些矩阵元素间的特征关系可以区别 44 种约化胞(表 1.12)．为了便于说明这些关系，我们在表 1.12 中用矩阵元素符号 s_{ij}，而不用约化矢标量积符号．第Ⅱ类约化胞的不对称矩阵元素一定为零或负值，在后一情况下用 $-|s_{ij}|$ $(i\neq j)$ 表示．

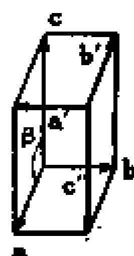
首先，按对称的矩阵元素 s_{ii} 将约化胞分为四大类：

表 1.10 与单斜晶系

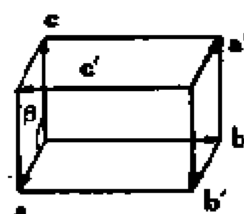
序号及图	布喇非胞					约
	布喇非点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	$\mathbf{a}'$
No.27	简单单斜 $a<c$	$a<b<c$	a	b	c	$\mathbf{a}$
No.28		$b<a<c$	b	a	c	$-\mathbf{b}$
No.29		$a<c<b$	a	c	b	$-\mathbf{a}$
No.30	底心单斜 (i) $b<f<a$	$b<f<c$	b	f	c	$-\mathbf{b}$
No.31		$b<c<f$	b	c	f	$\mathbf{b}$
No.32		$c<b<f$	c	b	f	$-\mathbf{c}$



No.27



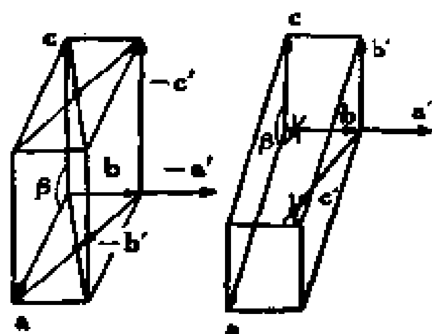
No.28



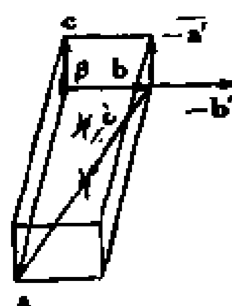
No.29

对应的约化胞

化胞				
化矢		约化矢标量积		
b'	c'	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$b'\cdot b'$ $c'\cdot a'$	$c'\cdot c'$ $a'\cdot b'$
b	c	$a'\cdot a'$ 0	$b'\cdot b'$ $-\lvert c'\cdot a'\rvert$	$c'\cdot c'$ 0
$-a$	$-c$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$b'\cdot b'$ 0	$c'\cdot c'$ 0
$-c$	$-b$	$a'\cdot a'$ 0	$b'\cdot b'$ 0	$c'\cdot c'$ $-\lvert a'\cdot b'\rvert$
$\frac{1}{2}(-a+b)$	$-c$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$b'\cdot b'$ 0	$c'\cdot c'$ $-\frac{a'\cdot a'}{2}$
c	$\frac{1}{2}(a-b)$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$b'\cdot b'$ $-\frac{a'\cdot a'}{2}$	$c'\cdot c'$ 0
$-b$	$\frac{1}{2}(-a+b)$	$a'\cdot a'$ $-\frac{b'\cdot b'}{2}$	$b'\cdot b'$ $-\lvert c'\cdot a'\rvert$	$c'\cdot c'$ 0

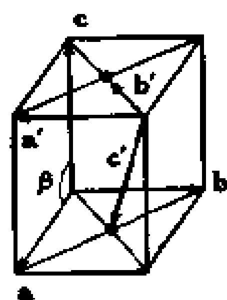


No.30 No.31

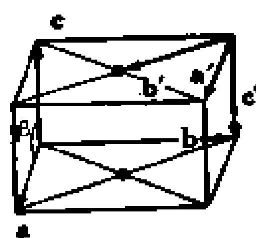


No.32

序号及图	布喇菲胞					约
	布喇菲点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	$\mathbf{a}'$
No.33	$b<f<a$	$q\leqslant c$, $b<f<q$	b	f	q	$-\mathbf{b}$
No.34	底心单斜 (ii) $a<f<b$	$a<f<c$	a	f	c	$\mathbf{a}$
No.35		$a<c<f$	a	c	f	$-\mathbf{a}$
No.36		$c<a<f$	c	a	f	$-\mathbf{c}$



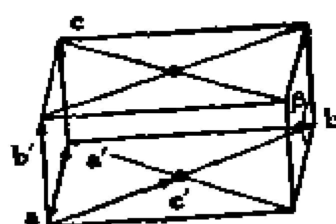
No.33



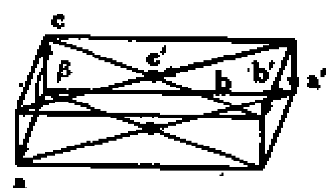
No.34

续表 1.10

化胞				
化矢		约化矢标量积		
$\mathbf{b}'$	$\mathbf{c}'$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$
$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}-\mathbf{b})$	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}-\mathbf{b}-2\mathbf{c})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\mathbf{b}'\cdot\mathbf{c}'$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$
$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b})$	$-\mathbf{c}$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\mathbf{c}'\cdot\mathbf{a}'$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$
$\mathbf{c}$	$\frac{1}{2}(-\mathbf{a}+\mathbf{b})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$
$\mathbf{a}$	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b})$	$\mathbf{a}'\cdot\mathbf{a}'$ $\frac{\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'}{2}$	$\mathbf{b}'\cdot\mathbf{b}'$ $\frac{\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'}{2}$	$\mathbf{c}'\cdot\mathbf{c}'$ $\mathbf{a}'\cdot\mathbf{b}'$

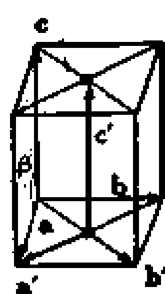


No.35

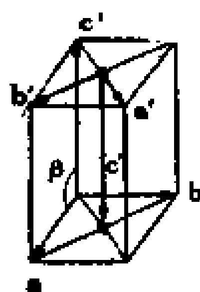


No.36

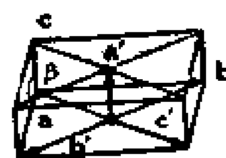
序号及图	布喇菲胞					约
	布喇菲点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	$\mathbf{a}'$
No.37	底心单斜 (iii) $f<a$ $f<b$	$a<b$, $f<c<q$	f	f	c	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}-\mathbf{b})$
No.38		$a>b$, $f<c<q$	f	f	c	$\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$
No.39		$a<b$, $f>c$, $c<q$	c	f	f	$\mathbf{c}$
No.40		$a>b$, $f>c$, $c<q$	c	f	f	$-\mathbf{c}$
No.41		$a>b$, $f<q<c$	f	f	q	$-\frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$
No.42		$c<p<f$	c	p	f	$\mathbf{c}$



No.37



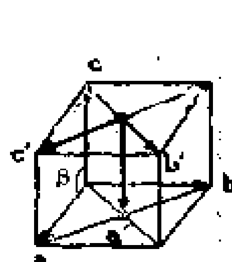
No.38



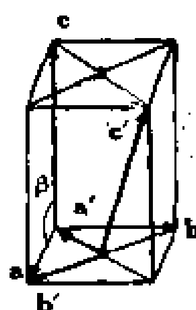
No.39

续表 1.10

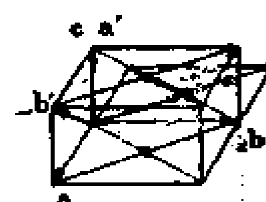
化 胞				
化 矢		约 化 矢 标 量 积		
b'	c'	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$b'\cdot b'$ $c'\cdot a'$	$c'\cdot c'$ $a'\cdot b'$
$\frac{1}{2}(a+b)$	c	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$c'\cdot c'$ $-\lvert a'\cdot b'\rvert$
$\frac{1}{2}(a-b)$	$-c$	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$c'\cdot c'$ $a'\cdot b'$
$\frac{1}{2}(a-b)$	$\frac{1}{2}(a+b)$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$b'\cdot b'$ $-\lvert c'\cdot a'\rvert$	$b'\cdot b'$ $-\lvert c'\cdot a'\rvert$
$\frac{1}{2}(a+b)$	$\frac{1}{2}(a-b)$	$a'\cdot a'$ $b'\cdot c'$	$b'\cdot b'$ $c'\cdot a'$	$b'\cdot b'$ $c'\cdot a'$
$\frac{1}{2}(a-b)$	$\frac{1}{2}(a+b$ $+2c)$	$a'\cdot a'$ $-\lvert b'\cdot c'\rvert$	$a'\cdot a'$ $-\lvert c'\cdot a'\rvert$	$c'\cdot c'$ $-(a'\cdot a'-$ $\lvert b'\cdot c'\rvert-$ $\lvert c'\cdot a'\rvert)$
$-a-c$	$\frac{1}{2}(a-b)$	$a'\cdot a'$ $-\frac{1}{2}(b'\cdot b'-$ $\lvert a'\cdot b'\rvert)$	$b'\cdot b'$ $-\frac{1}{2}(a'\cdot a'-$ $\lvert a'\cdot b'\rvert)$	$c'\cdot c'$ $-\lvert a'\cdot b'\rvert$



No.40



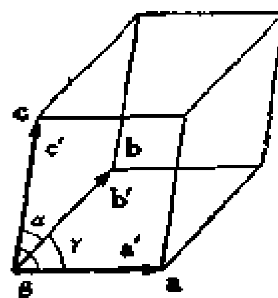
No.41



No.42

表 1.11 与三斜晶系

序号及图	布喇菲胞					约
	布喇菲点阵	基矢长度间的关系	不在一个平面上三个最短矢量的长			约
			a'	b'	c'	a'
No.43	简单三斜	$a<b<c$	a	b	c	a
No.44		$a<b<c$	a	b	c	a



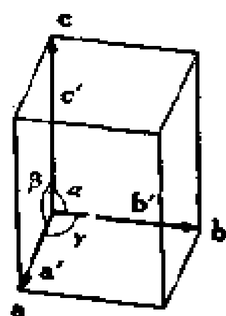
No.43

表 1.12 根据对称元素和不对称元素确定

	不对称矩阵元素		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}
A $s_{11}=s_{22}=s_{33}$			
Ⅰ 正约化型			
1	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$
2	s_{23}	s_{23}	s_{23}
Ⅱ 负约化型			
3	0	0	0
4	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{23}\|$
5*	$-s_{11}/3$	$-s_{11}/3$	$-s_{11}/3$

对应的约化胞

化	胞			
化	矢	约化矢标量积		
b′	c′	a′·a′ b′·c′	b′·b′ c′·a′	c′·c′ a′·b′
b	c	a′·a′ b′·c′	b′·b′ c′·a′	c′·c′ a′·b′
b	c	a′·a′ −|b′·c′|	b′·b′ −|c′·a′|	c′·c′ −|a′·b′|



No.44

约化胞所属的布喇菲点阵和布喇菲胞基矢

约化胞基矢变换为布喇菲胞基矢的矩阵	布喇菲点阵(括号内数字是表1.6-1.11中约化胞序号)
$1\bar{1}1/11\bar{1}/\bar{1}11$	面心立方 (3)
$1\bar{1}0/\bar{1}01/\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	菱面体 (13)
100/010/001	简单立方 (1)
$1\bar{1}0/\bar{1}01/\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	菱面体 (14)
101/110/011	体心立方 (2)

	不对称矩阵元素		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}
6*	$-(s_{11}-\|s_{12}\|)/2$	$-(s_{11}-\|s_{12}\|)/2$	$-\|s_{12}\|$
7*	$-\|s_{23}\|$	$-(s_{11}-\|s_{23}\|)/2$	$-(s_{11}-\|s_{23}\|)/2$
8*	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{31}\|$	$-(s_{11}-\|s_{23}\|-\|s_{31}\|)$

B　　$s_{11}=s_{22}\neq s_{33}$

Ⅰ　正约化型

9	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$
10	s_{23}	s_{23}	s_{12}

Ⅱ　负约化型

11	0	0	0
12	0	0	$-s_{11}/2$
13	0	0	$-\|s_{12}\|$
14	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{12}\|$
15*	$-s_{11}/2$	$-s_{11}/2$	0
16*	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{23}\|$	$-(s_{11}-2\|s_{23}\|)$
17*	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{31}\|$	$-(s_{11}-\|s_{23}\|-\|s_{31}\|)$

C　　$s_{11}\neq s_{22}=s_{33}$

Ⅰ　正约化型

18	$s_{11}/4$	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$
19	s_{23}	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$
20	s_{23}	s_{31}	s_{12}

Ⅱ　负约化型

21	0	0	0
22	$-s_{22}/2$	0	0
23	$-\|s_{23}\|$	0	0
24	$-(s_{22}-s_{11}/3)/2$	$-s_{11}/3$	$-s_{11}/3$
25	$-\|s_{23}\|$	$-\|s_{31}\|$	$-\|s_{31}\|$

续表 1.12

约化胞基矢变换为布喇菲胞基矢的矩阵	布喇菲点阵(括号内数字是表1.6-1.11中约化胞序号)
011/101/110	体心四方 (7)
101/110/011	体心四方 (8)
$\bar{1}\bar{1}0/\bar{1}0\bar{1}/0\bar{1}\bar{1}/$	体心正交 (17)
$100/\bar{1}10/\bar{1}\bar{1}3$	菱面体 (12)
$110/1\bar{1}0/00\bar{1}$	C心单斜 (38)
100/010/001	简单四方 (4)
100/010/001	简单六角 (10)
$110/\bar{1}10/001$	C心正交 (22)
$110/\bar{1}10/001$	C心单斜 (37)
100/010/112	体心四方 (9)
$\bar{1}\bar{1}0/1\bar{1}0/112$	面心正交 (20)
$\bar{1}10/\bar{1}\bar{1}0/101$**	C心单斜 (41)
$0\bar{1}1/1\bar{1}\bar{1}/100$	体心四方 (6)
$\bar{1}00/0\bar{1}1/\bar{1}11$	体心正交 (18)
$011/01\bar{1}/\bar{1}00$	C心单斜 (40)
010/001/100	简单四方 (5)
010/001/100	简单六角 (11)
$011/0\bar{1}1/100$	C心正交 (23)
$121/0\bar{1}1/100$	菱面体 (15)
$011/0\bar{1}1/100$	C心单斜 (39)

	不对称矩阵元素		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}
D	$s_{11} \neq s_{22} \neq s_{33}$		
	Ⅰ 正约化型		
26	$s_{11}/4$	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$
27	s_{23}	$s_{11}/2$	$s_{11}/2$
28	$s_{12}/2$	$s_{11}/2$	s_{12}
29	$s_{31}/2$	s_{31}	$s_{11}/2$
30	$s_{12}/2$	$s_{12}/2$	s_{12}
31	s_{23}	s_{31}	s_{12}
	Ⅱ 负约化型		
32	0	0	0
33	0	$-\lvert s_{31}\rvert$	0
34	0	0	$-\lvert s_{12}\rvert$
35	$-\lvert s_{23}\rvert$	0	0
36	0	$-s_{11}/2$	0
37	$-\lvert s_{23}\rvert$	$-s_{11}/2$	0
38	0	0	$-s_{11}/2$
39	$-\lvert s_{23}\rvert$	0	$-s_{11}/2$
40	$-s_{22}/2$	0	0
41	$-s_{22}/2$	$-\lvert s_{31}\rvert$	0
42	$-s_{22}/2$	$-s_{11}/2$	0
43	$-(s_{22}-\lvert s_{12}\rvert)/2$	$-(s_{11}-\lvert s_{12}\rvert)/2$	$-\lvert s_{12}\rvert$
44	$-\lvert s_{23}\rvert$	$-\lvert s_{31}\rvert$	$-\lvert s_{12}\rvert$

* 三个不对称元素之和等于$-s_{11}$。

** 改用C心单斜布喇菲单胞，变换矩阵与国际X射线晶体学表(卷Ⅰ)不同。

A. $s_{11}=s_{22}=s_{33}$ 即 $a'=b'=c'$，

B. $s_{11}=s_{22}\neq s_{33}$ 即 $a'=b'\neq c'$，

C. $s_{11}\neq s_{22}=s_{33}$ 即 $a\neq b'=c'$，

D. $s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}$ 即 $a'\neq b'\neq c'$。

约化胞基矢变换为布喇菲胞基矢的矩阵	布喇菲点阵(括号内数字是表1.6-1.11中约化胞序号)
$100/\bar{1}20/\bar{1}02$	面心正交 (21)
$1\bar{2}0/\bar{1}00/01\bar{1}$**	C心单斜 (33)
$\bar{1}00/\bar{1}02/010$	C心单斜 (35)
$100/1\bar{2}0/00\bar{1}$	C心单斜 (34)
$010/01\bar{2}/\bar{1}00$	C心单斜 (36)
$100/010/001$	三斜 (43)
$100/010/001$	简单正交 (16)
$100/010/001$	简单单斜 (27)
$\bar{1}00/00\bar{1}/0\bar{1}0$	简单单斜 (29)
$0\bar{1}0/\bar{1}00/00\bar{1}$	简单单斜 (28)
$100/\bar{1}0\bar{2}/010$	C心正交 (25)
$102/100/010$	C心单斜 (31)
$\bar{1}00/120/00\bar{1}$	C心正交 (24)
$\bar{1}\bar{2}0/\bar{1}00/00\bar{1}$	C心单斜 (30)
$0\bar{1}0/012/\bar{1}00$	C心正交 (26)
$0\bar{1}\bar{2}/0\bar{1}0/\bar{1}00$	C心单斜 (32)
$\bar{1}00/0\bar{1}0/112$	体心正交 (19)
$\bar{1}\bar{1}0/\bar{1}\bar{1}\bar{2}/100$**	C心单斜 (42)
$100/010/001$	三斜 (44)

然后再按不对称元素 s_{ij} 是全正或全负分成两组，第Ⅰ类约化胞是正约化型，第Ⅱ类是负约化型。这样，我们就可以从Niggli矩阵类型(对称元素和不对称元素的特征)，在表1.12的最后一栏中找到约化胞的序号，并在表1.6至1.11中找到所对应的晶系与布喇菲点阵。从表1.12中所列的变换矩

阵可将约化矢变换成相应的布喇菲点阵的单胞矢量。这个变换矩阵实际上就是表 1.6—1.11 中所列的用布喇菲基矢表示的约化矢的逆变换，并可由表中附图找出。

约化胞是唯一的，晶体可按约化胞的特征分类，以便查对。目前正进行对点阵已知的近五万个晶体按约化胞分类的工作[16]。并用表 1.2 中的变换矩阵将它们变换成布喇菲胞[28]。另一方面，对于点阵未知的晶体，通过电子衍射试验确定一种基胞后，经过约化得到约化胞，再变换为布喇菲胞[18]。有关约化方法及步骤和点阵未知情况下电子衍射图的标定，见第五章。

参 考 文 献

[1] P. Niggli: Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, Handbuch der Experimentalphysik, Band 7, Teil 1, (1928), 108-176.

[2] A. D. Mighell, A. Santoro, J. D. H. Donnay: International Tables For X-Ray Crystallography, Vol. I (1969), 530-535.

[3] 肖序刚：晶体结构几何理论，高等教育出版社，(1960)。

[4] 唐有祺：对称性原理(一)，对称图象的群论理论，科学出版社，(1977)。

[5] M. J. Buerger: Elementary Crystallography (1963).

[6] F. C. Phillips: An Introduction to Crystallography (1963).

[7] M. A. Jaswon: An Introduction to Mathematical Crystallography (1965).

[8] A. Kelly, G. W. Groves: Crystallography and Crystal Defects (1970)

[9] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I (1969).

[10] J. A. Strozier, Jr., D. W. Jepsen, F. Jona: Surface Physics of Materials (Editor J. M. Blakely), Vol. 1 (1975), 1.

[11] C. W. Bunn: Chemical Crystallography (1945).

[12] B. Gruber: *Acta Cryst.*, **A26** (1970), 622.

[13] A. Santoro, A. D. Mighell: *Acta Cryst.*, **A28** (1972), 284.

[14] R. Bucksch: *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973), 400.

[15] R. Bucksch: *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 78.

[16] A. D. Mighell: *J. Appl. Cryst.*, **9** (1976), 491.

[17] R. A. Jacobson: *J. Appl. Cryst.*, **9** (1976), 115.

[18] 郭可信：物理学报，27 (1978)，160.

[19] M. J. Buerger: *Z. Krist.*, **109** (1957), 42.

[20] M. J. Buerger: Z. *Krist.*, 113 (1960), 52.
[21] L. V. Azároff, M. J. Buerger: The Powder Method in X-Ray Crystallography (1958). 124-159.
[22] A. Santoro, A. D. Mighell: *Acta Cryst.*, **A26** (1970), 124.
[23] B. Gruber: *Acta Cryst.*, **A29** (1973), 433.
[24] I. Křivý, B. Gruber: *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 297.
[25] H. Grimmer: *Acta Cryst.*, **A31** (1975), 15.
[26] H. Grimmer: *Acta Cryst.*, **A31** (1975). 858.
[27] A. D. Mighell, A. Santoro, J. D. H. Donnay: *Acta Cryst.*, **B31** (1975), 2942.
[28] A. D. Mighell, J. R. Rodgers: *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 321.
[29] A. Santoro, A. D. Mighell, J. R. Rodgers: *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 796.

第二章　倒易点阵与晶体几何关系

2.1 引　　言

在晶体中，物质的三维周期性分布可以概括地用点阵的平移对称来描述，因此这种点阵也称为晶体点阵，而在与倒易点阵相提并论的时候，又常称为正点阵。正点阵与倒易点阵是一对矛盾的统一体，它们互为倒易而共存。从点阵几何来看，正点阵的单胞基矢 **a**,**b**,**c** 与倒易点阵的单胞基矢 $\mathbf{a}^*,\mathbf{b}^*,\mathbf{c}^*$间有下列的倒易关系：

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^*=\mathbf{b}\cdot\mathbf{b}^*=\mathbf{c}\cdot\mathbf{c}^*=1,$$

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^*=\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}=\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}^*=\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}=\mathbf{c}\cdot\mathbf{a}^*=\mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a}=0. \quad (2.1)$$

此外，正点阵中一个一维的点阵方向与倒易点阵中一个二维的倒易点阵平面对应，而前者中一个二维的点阵平面又与后者中一个一维的倒易点阵方向对应。在有些情况下，用倒易点阵分析晶体几何关系要比用正点阵还方便，例如点阵平面在三维空间中的取向和转动可以用相应的倒易点阵方向或倒易阵点来描述。从电子衍射的几何关系来看(见第三章)，电子衍射图相当于一个二维倒易点阵平面的投影，每一个衍射斑点与一个倒易阵点对应。这样，我们就可以从单晶的电子衍射图绘制倒易点阵。反之，我们也可以利用倒易点阵解释各种电子衍射图的几何特征。因此，倒易点阵已经成为电子衍射工作中不可缺少的分析工具。可以毫不夸大地说，倒易点阵是学习晶体的电子衍射几何学的入门向导。

首先应破除倒易点阵比较抽象和难以理解的概念，把我

们的讨论建立在正点阵与倒易点阵并列共存的基础上(2.2节).除了有关倒易点阵的传统论述[1-3],我们着重介绍涉及到倒易点阵的定义、倒易关系、单胞参数的表达式等的一些近期工作[4-6].

在第一章中我们主要讨论的是晶体的对称性,特别是点阵的平移对称,并未涉及点阵方向及点阵平面的几何关系的定量计算.有了上述倒易点阵的基本知识,就可以比较方便地导出晶带定律(2.3.1节),计算点阵方向与点阵平面间几何关系的公式(2.3.2节),以及点阵方向指数与点阵平面指数的变换公式(2.3.3节),特别是六角晶系中的密勒-布喇菲指数(2.3.4节).从指数变换的角度出发,进一步讨论了非初基点阵的倒易点阵类型(2.4节).

应当指出,倒易点阵除了在上述几何关系中有重要作用外,在晶体的衍射物理中也有重要意义[7,8].

2.2 倒易点阵

2.2.1 定义

定义正点阵与倒易点阵间的基矢关系是

$$\mathbf{a}^*=\mathbf{b}\times\mathbf{c}/V,\ \mathbf{b}^*=\mathbf{c}\times\mathbf{a}/V,\ \mathbf{c}^*=\mathbf{a}\times\mathbf{b}/V. \tag{2.2}$$

其中V是正点阵单胞的体积.倒易基矢$\mathbf{a}^*$在正点阵单胞基矢$\mathbf{b},\mathbf{c}$构成的平面的法线方向,它的长度等于这个平面族的面间距的倒数.同理,$\mathbf{b}^*$与$\mathbf{c}$,$\mathbf{a}$构成的平面正交,$\mathbf{c}^*$与$\mathbf{a}$,$\mathbf{b}$构成的平面正交,它们的长度也分别等于这两个平面族的面间距的倒数.

正点阵单胞的体积V等于$\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$的三重标量积(又称混合积)

$$V = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c} = \mathbf{b}\cdot\mathbf{c}\times\mathbf{a} = \mathbf{c}\cdot\mathbf{a}\times\mathbf{b}, \tag{2.3}$$

分别以 a,b,c 乘(2.2)式两边即得出(2.1)式的标量积关系.

由倒易基矢 $\mathbf{a}^*,\mathbf{b}^*,\mathbf{c}^*$组成的倒易矢量是

$$\mathbf{r}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \tag{2.4}$$

它的端点是 hkl 倒易阵点. 如 h,k,l 取遍所有整数值, 即构成一个无穷尽的倒易点阵, 一如在正空间中$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 的端点处的阵点构成一个正点阵一样. 正点阵与倒易点阵有完全对应的倒易关系, 详见下节.

方程式(2.2)给出的倒易基矢的定义包含正点阵基矢的矢量积,只适用于三维点阵的情况,对于表面晶体学中的二维点阵以及维数比三维更多的点阵都不适用. 为此, Knudsen[5] 建议使用正点阵基矢标量积矩阵(下面仍以三维点阵为例,可扩展到任意维数)

$$\mathscr{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (\mathbf{a}\ \mathbf{b}\ \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} \mathbf{a}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{b}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{c}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{c} \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

来定义倒易点阵基矢

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = \mathscr{G}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}. \tag{2.6}$$

反之,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \mathscr{G} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix}. \tag{2.7}$$

用(abc)右乘(2.6)式两边得

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b} & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a} & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b} & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a} & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b} & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c} \end{pmatrix} = \mathscr{I}, \tag{2.8}$$

$\mathscr{I}$是单位矩阵，对角线上的元素皆为1，其它均为0．由此可见，这种定义与(2.1)，(2.2)式给出的定义是一致的．不过，它不受点阵维数的限制．

用($\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$)右乘(2.6)式两边得

$$\mathscr{G}^{-1}=\begin{pmatrix} \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^* \\ \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^* \\ \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c}^* \end{pmatrix}. \tag{2.9}$$

$\mathscr{G}$ 及 $\mathscr{G}^{-1}$分别是正点阵及倒易点阵中的基矢标量积矩阵，由于它们是对称矩阵，因此只有六个元素是独立的，一如1.4节中讨论的约化矢标量积矩阵一样，只不过是矩阵元素的排列不同而已．$\mathscr{G}$在文献中也称为度量张量或度量(Metric)，$\mathscr{G}^{-1}$称为倒易度量．$\mathscr{G}$及$\mathscr{G}^{-1}$ 是计算晶体几何关系常用的矩阵．对三斜晶系有

$$\mathscr{G}=\begin{pmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha \\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2 \end{pmatrix},$$

$$\mathscr{G}^{-1}=\frac{1}{A}\begin{pmatrix} \dfrac{\sin^2\alpha}{a^2} & \dfrac{\cos\alpha\cdot\cos\beta-\cos\gamma}{ab} & \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{ac} \\ \dfrac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{ab} & \dfrac{\sin^2\beta}{b^2} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{bc} \\ \dfrac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{ac} & \dfrac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{bc} & \dfrac{\sin^2\gamma}{c^2} \end{pmatrix},$$

此处 $A=1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma$．其他六个晶系可在不同程度上得到简化，表2.1列出了它们的具体表达式[9]．

表 2.1 六个晶系的矩阵 $\mathscr{G}$ 及 $\mathscr{G}^{-1}$

晶系	$\mathscr{G}$	$\mathscr{G}^{-1}$
单斜	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & ac\cos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac\cos\beta & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} & 0 & \frac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$
三角	$\begin{pmatrix} a^2 & a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2 & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha & a^2 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{a^2B}\begin{pmatrix} \sin^2\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha \\ \cos^2\alpha-\cos\alpha & \sin^2\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha \\ \cos^2\alpha-\cos\alpha & \cos^2\alpha-\cos\alpha & \sin^2\alpha \end{pmatrix}$ $B=\sin^2\alpha-2\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha$
正交	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
四方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
六角	$\begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
立方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{pmatrix}$

2.2.2 倒易关系

从(2.1)式可以看出，它对正点阵单胞的基矢与倒易点阵单胞的基矢完全是对称的，而两者还有倒易关系，已如前述．倒易点阵在晶体几何方面的重要意义也就在于它与正点阵间存在有一系列的倒易关系．分别从 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 与 $\mathbf{r}^*_{hkl}=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*$ 的标量积得出

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^*\cdot\mathbf{a}/h&=1\\ \mathbf{r}^*\cdot\mathbf{b}/k&=1\\ \mathbf{r}^*\cdot\mathbf{c}/l&=1. \end{aligned} \tag{2.10}$$

它们是正点阵矢量 $\mathbf{r}$ 与倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*$ 的标量积

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*=n(n\ \text{为任意整数}) \tag{2.11}$$

的几个特例．$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*=0$ 表示 $\mathbf{r}$ 在 $\mathbf{r}^*$ 上的投影为零．所有与 $\mathbf{r}^*$ 正交的正点阵矢量 $\mathbf{r}$ 都满足这一关系，并都坐落在一个通过原点且与 $\mathbf{r}^*$ 正交的平面上．$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*=1$ 代表另一个与 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*=0$ 平行的平面，正点阵矢量 $\mathbf{r}$ 在 $\mathbf{r}^*$ 上的投影是它这个方向上的一个单位长度，即 $1/r^*$(图 2.1)．因此，$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*=n$ 代表一系列平行而间距相等的平面族．从这一角度来看，(2.10)式中的三个矢量 $\mathbf{a}/h$, $\mathbf{b}/k$, $\mathbf{c}/l$ 的端点都落在一个与 $\mathbf{r}^*$ 正交的平面上，从原点到这个平面的距离是 $1/r^*$ (图 2.2)．这个平面在坐标轴 X, Y, Z 上的截距分别是 $1/h$, $1/k$, $1/l$ 个单位长度(在 X, Y, Z 轴方向的单位长度分别是点阵参数 a, b, c)．我们用截距的倒数 h, k, l 作为这个平面的三个指数，并书为 (hkl)，一般称为密勒指数．根据倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*_{hkl}=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*$ 的定义，h, k, l 都是整数，因此 (hkl) 点阵平面的指数也必定是整数，这就是点阵平面的有理指数定理．显然，点阵

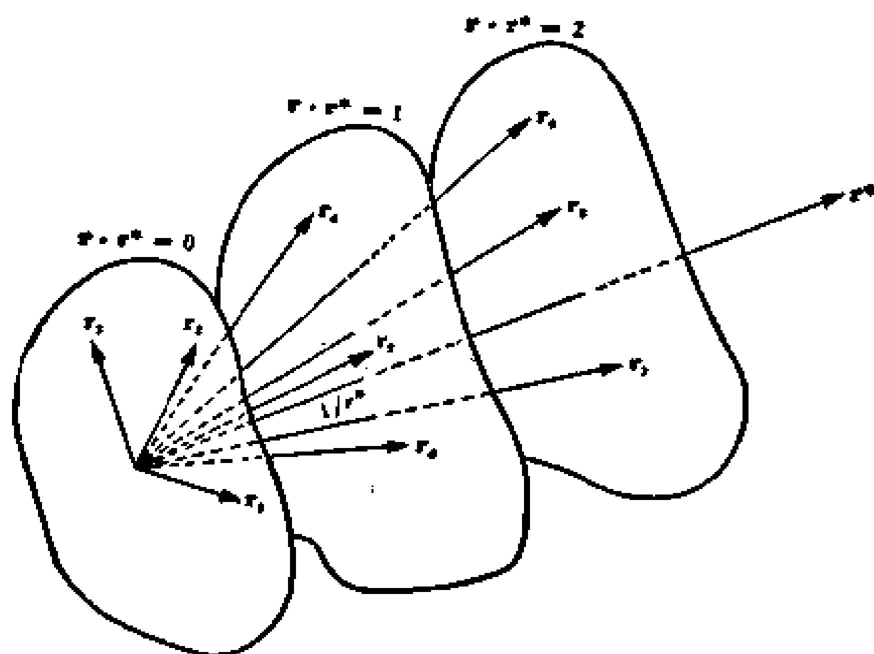


图 2.1 r·r* = n 代表正空间中与 r* 正交且间距为 $d = 1/r^*$ 的点阵平面族

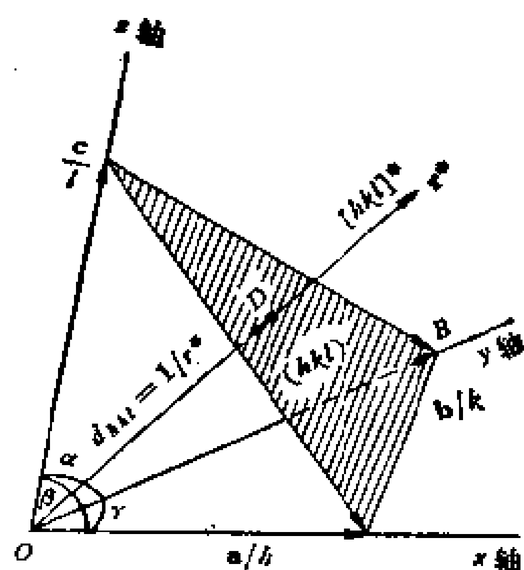


图 2.2 点阵平面 (hkl) 与倒易点阵方向 $[hkl]^*$ 正交，且 $r^*_{hkl} = 1/d_{hkl}$

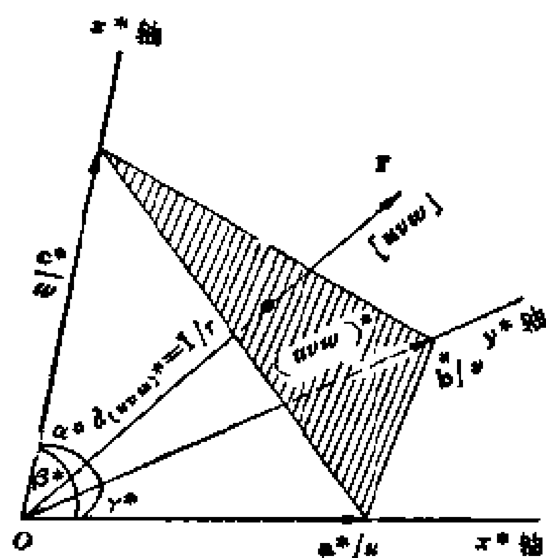


图 2.3 倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 与点阵方向 [uvw] 正交，且 $r_{uvw} = 1/d^*_{uvw}$

平面(hkl)的面间距 d_{hkl} 与倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*_{hkl}$ 的长之间有倒易关系

$$d_{hkl}=1/r^*_{hkl}. \tag{2.12}$$

如上所述，倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*_{hkl}$ 或$[hkl]^*$不但与(hkl)面正交，而且它的长等于(hkl)的面间距 d_{hkl} 的倒数。换句话说，hkl 倒易阵点与(hkl)点阵平面对应。点阵平面的取向及其间距是晶体点阵的特征，因此我们也完全可以用倒易点阵描述正点阵的特征.

鉴于(2.11)式对正点阵矢量 $\mathbf{r}$ 及倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*$ 是完全对称的，正点阵与倒易点阵间的倒易关系还表现为，正点阵中的点阵矢量 $\mathbf{r}_{uvw}$ 或$[uvw]$与倒易点阵中的$(uvw)^*$倒易点阵平面正交(图 2.3)，并且有

$$d^*_{uvw}=1/r_{uvw}, \tag{2.13}$$

证明一如(2.12)式。从图 2.2 及 2.3 还可以看出，正点阵与倒易点阵是完全对应的，并互为倒易，倒易点阵的倒易就是正点阵。

正点阵与倒易点阵的单胞体积间也有倒易关系。正点阵单胞的体积 V 可由矢量的复合积得出

$$V^2=(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c})(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c})=\begin{vmatrix}\mathbf{a}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{c}\\ \mathbf{b}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{c}\\ \mathbf{c}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{c}\end{vmatrix}=|\mathscr{G}|$$

或

$$V=|\mathscr{G}|^{\frac{1}{2}}. \tag{2.14}$$

展开得

$$V=abc(1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma)^{\frac{1}{2}}. \tag{2.15}$$

显然

$$VV^*=(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c})(\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^*\times\mathbf{c}^*)=1,$$

由此得

$$V^*=1/V=|\mathscr{G}^{-1}|^{\frac{1}{2}}. \tag{2.16}$$

2.2.3 单胞参数

把(2.2)式写成标量形式

$$a^*=bc\sin\alpha/V,\ b^*=ca\sin\beta/V,\ c^*=ab\sin\gamma/V. \tag{2.17 a}$$

倒易点阵单胞基矢间的夹角 $\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$ 可从(2.2)及(2.17 a)式得出

$$\cos\alpha^*=\frac{\mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*}{b^*c^*}=\frac{(\mathbf{c}\times\mathbf{a})\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b})}{a^2bc\sin\beta\sin\gamma};$$

根据矢量的"复合积"公式得

$$(\mathbf{c}\times\mathbf{a})\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b})=\begin{vmatrix}\mathbf{c}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{b}\\ \mathbf{a}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\end{vmatrix}=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$$

或

$$\cos\alpha^*=\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}; \tag{2.17 b}$$

同理有

$$\cos\beta^*=\frac{\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha},$$

$$\cos\gamma^*=\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}.$$

由于正点阵与倒易点阵基矢间有倒易关系，只要把上述公式中的正点阵单胞参数加上倒易符号 * 变成相应的倒易点阵单胞参数，再把原来的倒易点阵单胞参数的 * 号去掉，就成为由倒易点阵单胞参数计算正点阵单胞参数的公式．有些公式用正点阵和倒易点阵单胞参数混合表示会更简洁一些．如从

$$a=b^*c^*\sin\alpha^*/V^*=(ca\sin\beta/V)\cdot(ab\sin\gamma/V)(\sin\alpha^*/V^*)$$

及相应的表达式可以得出

$$
\begin{aligned}
V &= abc\sin\alpha^*\sin\beta\sin\gamma \\
&= abc\sin\alpha\sin\beta^*\sin\gamma \qquad (2.18) \\
&= abc\sin\alpha\sin\beta\sin\gamma^*.
\end{aligned}
$$

以此代入(2.17 a) 式得

$$
\begin{aligned}
a^* &= \frac{1}{a\sin\beta^*\sin\gamma} = \frac{1}{a\sin\beta\sin\gamma^*} \\
b^* &= \frac{1}{b\sin\gamma^*\sin\alpha} = \frac{1}{b\sin\gamma\sin\alpha^*} \qquad (2.19) \\
c^* &= \frac{1}{c\sin\alpha^*\sin\beta} = \frac{1}{c\sin\alpha\sin\beta^*},
\end{aligned}
$$

显然还有

$$
\sin\alpha/\sin\alpha^* = \sin\beta/\sin\beta^* = \sin\gamma/\sin\gamma^*. \qquad (2.20)
$$

上述公式是计算倒易点阵单胞参数的普遍公式，对于三斜晶系以外的其它晶系还可进一步简化，有关数据列于表2.2中. 由倒易点阵单胞参数的特征可以看出，倒易点阵与相应的正点阵有相同类型的坐标系.

2.3 点阵方向与点阵平面的几何关系

2.3.1 晶带与晶带定律

人类认识晶体的对称性是从其外表面的形貌开始的，这表现为晶体常发育成规则的多面体. 这样一个多面体的表面称为晶面，两个晶面间的截线称为晶棱. 在多面体的表面经常可以找到一些平行的晶棱，它们是平行于这个晶棱方向的一些晶面的交截线. 这些晶面构成一个晶带，晶棱方向称为晶带轴，它是这个晶带的特征. 由于生长情况不尽相同，同一

表 2.2 倒易点阵

晶系	单斜	正交	六角
正点阵单胞参数	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°<\beta$	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$
正点阵单胞体积	$abc\sin\beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$
倒易点阵单胞参数			
a^*	$\frac{1}{a\sin\beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$
b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$
c^*	$\frac{1}{c\sin\beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$
α^*	90°	90°	90°
β^*	$180°-\beta$	90°	90°
γ^*	90°	90°	60°
特征	$a^*\neq b^*\neq c^*$ $\alpha^*=\gamma^*=90°>\beta^*$	$a^*\neq b^*\neq c^*$ $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90°$	$a^*=b^*\neq c^*$ $\alpha^*=\beta^*=90°$ $\gamma^*=60°$

种晶体可以有不同的外形，但由于其内部结构相同，晶面间的夹角总是恒定不变的（晶面夹角守恒定律）。因此，测量晶面夹角并找出其内在规律，特别是分成若干晶带进行分析，就成为经典晶体学的主要内容之一。

晶带虽然来源于宏观的晶体研究，但已广泛应用到微观的点阵关系中去．(2.11)式中的一个特例

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*=0 \qquad (2.21)$$

或其展开形式

单胞的基本参数

三角	四方	立方
$a=b=c$ $90°\neq\alpha=\beta=\gamma<120°$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
$a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$	a^2c	a^3
$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
〃	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
〃	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	90°	90°
〃	90°	90°
〃	90°	90°
$a^*=b^*=c^*$	$a^*=b^*\neq c^*$	$a^*=b^*=c^*$
$\alpha^*=\beta^*=\gamma^*\neq 90°$	$\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90°$	$\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90°$

$$hu+kv+lw=0 \qquad (2.22)$$

就是晶带定律的一种简洁表达式。满足这一关系的所有倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*$ 与正点阵矢量 $\mathbf{r}$ 正交，每一个 $\mathbf{r}^*$ 代表一个与它正交的点阵平面，合起来就成为一个与点阵矢量 $\mathbf{r}$ 平行的点阵平面带或晶带。(2.21)式的几何意义是：

(1) 代表以 $\mathbf{r}_{uvw}$ 为晶带轴的晶带。点阵平面 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 属于同一 [uvw] 晶带的条件可从 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_1^*=0$，$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_2^*=0$ 得出，且

$\mathbf{r}=\mathbf{r}_1^*\times\mathbf{r}_2^*$。展开得[1)]

$$u:v:w=(k_1l_2-k_2l_1):(l_1h_2-l_2h_1):(h_1k_2-h_2k_1) \quad (2.23)$$

或写成较易记忆的形式

$$\frac{\begin{array}{c|ccccccc|c} h_1 & k_1 & & l_1 & & h_1 & & k_1 & l_1 \\ & & \times & & \times & & \times & & \\ h_2 & k_2 & & l_2 & & h_2 & & k_2 & l_2 \end{array}}{u \qquad v \qquad w},$$

此即常用的从两个点阵平面指数求晶带轴的公式。点阵平面$(h_1k_1l_1)$,$(h_2k_2l_2)$,$(h_3k_3l_3)$同属于同一晶带的条件是倒易点阵矢量$\mathbf{r}_1^*$,$\mathbf{r}_2^*$,$\mathbf{r}_3^*$在一个倒易点阵平面上,即$V^*=\mathbf{r}_1^*\cdot(\mathbf{r}_2^*\times\mathbf{r}_3^*)=0$。展开得

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix}=0.$$

(2) 代表以$\mathbf{r}_{hkl}^*$为特征的点阵平面(hkl)上的点阵方向$\mathbf{r}$。同理,在点阵平面(hkl)上的两个点阵方向$[u_1v_1w_1]$,$[u_2v_2w_2]$应满足

$$h:k:l=(v_1w_2-v_2w_1):(w_1u_2-w_2u_1):(u_1v_2-u_2v_1), \quad (2.24)$$

三个点阵方向$[u_1v_1w_1]$,$[u_2v_2w_2]$,$[u_3v_3w_3]$应满足

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix}=0.$$

2.3.2 计算公式

由于点阵平面(hkl)与倒易点阵矢量$\mathbf{r}_{hkl}^*$之间有倒易关系,因此可从倒易点阵矢量的长及夹角关系计算点阵平面的

---

1) 严格的展开式是 $[uvw]=\frac{1}{V}[k_1l_2-k_2l_1,\ l_1h_2-l_2h_1,\ h_1k_2-h_2k_1]$。

间距及夹角. 从(2.12)式得

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=r_{hkl}^{*2}=(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)\cdot(h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)$$

$$=(hkl)\begin{pmatrix}\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{a}^*\cdot\mathbf{c}^*\\ \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{b}^*\cdot\mathbf{c}^*\\ \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{a}^* & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{b}^* & \mathbf{c}^*\cdot\mathbf{c}^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}h\\k\\l\end{pmatrix}$$

$$=\tilde{\mathscr{h}}\mathscr{G}^{-1}\mathscr{h}, \tag{2.25}$$

式中 $\mathscr{h}$ 是点阵平面指数的列矩阵, $\tilde{\mathscr{h}}$ 是其转置的行矩阵.

点阵平面间的夹角实际上就是相应的倒易点阵矢量间的夹角的补角, 从 $\mathbf{r}_1^*\cdot\mathbf{r}_2^*=r_1^*r_2^*\cos(\mathbf{r}_1^*,\mathbf{r}_2^*)$ 得出的 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$间夹角的余弦是

$$\cos(\mathbf{r}_1^*,\mathbf{r}_2^*)=\frac{1}{r_1^*r_2^*}(h_1\mathbf{a}^*+k_1\mathbf{b}^*+l_1\mathbf{c}^*)\cdot(h_2\mathbf{a}^*+k_2\mathbf{b}^*+l_2\mathbf{c}^*)$$

$$=\frac{1}{r_1^*r_2^*}\tilde{\mathscr{h}}_1\mathscr{G}^{-1}\mathscr{h}_2. \tag{2.26}$$

正点阵中点阵矢量 $\mathbf{r}_{uvw}$ 的长度可直接求出, 无须借助倒易点阵; 反之, 由此可以得出倒易点阵平面的面间距 d_{uvw}^*

$$r_{uvw}^2=\frac{1}{d_{uvw}^{*2}}=\tilde{\mathscr{u}}\mathscr{G}\mathscr{u}, \tag{2.27}$$

式中 $\mathscr{u}$ 是点阵方向指数的列矩阵, $\tilde{\mathscr{u}}$ 是行矩阵. 点阵矢量 $\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2$ 间夹角的余弦是

$$\cos(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{1}{r_1r_2}\tilde{\mathscr{u}}_1\mathscr{G}\mathscr{u}_2, \tag{2.28}$$

这也就是$(u_1v_1w_1)^*$ 和 $(u_2v_2w_2)^*$ 两个倒易点阵平面间的夹角.

上述关系的具体表达式见表 2.3, 除三斜晶系外均可显著简化.

表 2.3 点阵平面间距，点

晶　系	点阵平面间距，d
立　方	$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2+l^2)$
四　方	$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$
正　交	$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
六　角（三角）	$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2}$
单　斜	$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}\frac{h^2}{\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$
三　斜	$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{V^2}[h^2b^2c^2\sin^2\alpha+k^2a^2c^2\sin^2\beta+l^2a^2b^2\sin^2\gamma+2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+2lkab^2c(\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta)]$ $V^2=a^2b^2c^2(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$

点阵平面夹角，$\theta=\pi-\phi$	点阵方向长度，r
$\cos\phi=\dfrac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{a^2r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2+v^2+w^2)$
$\cos\phi=\dfrac{(h_1h_2+k_1k_2)/a^2+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2+v^2)+c^2w^2$
$\cos\phi=\dfrac{h_1h_2/a^2+k_1k_2/b^2+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$
$\cos\phi=\dfrac{\frac{4}{3a^2}\left[h_1h_2+k_1k_2+\frac{1}{2}(h_1k_2+k_1h_2)\right]+l_1l_2/c^2}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2(u^2-uv+v^2)$ $+c^2w^2$
$\cos\phi=\dfrac{\frac{h_1h_2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k_1k_2}{b^2}+\frac{l_1l_2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{(l_1h_2-h_1l_2)\cos\beta}{ac\sin\beta}}{r_1^*r_2^*}$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$ $+2\,acuw\cos\beta$
$\cos\phi=\dfrac{A/V^2}{r_1^*r_2^*}$ $A=h_1h_2b^2c^2\sin^2\alpha+k_1k_2a^2c^2\sin^2\beta+l_1l_2a^2b^2\sin^2\gamma$ $+abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)(k_1h_2+h_1k_2)$ $+ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)(h_1l_2+l_1h_2)$ $+a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)(k_1l_2+l_1k_2)$	$r^2=a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2$ $+2\,bcvw\cos\alpha$ $+2\,cawu\cos\beta$ $+2\,abuv\cos\gamma$

2.3.3 指数变换

我们在 1.3 及 1.4 节讨论空间点阵及约化胞时曾经指出，对于同一点阵可选不同的单胞和基矢，甚至作为不同的点阵来处理。最常见的一个例子就是菱面体点阵 R 常用六角坐标系来描述。随着坐标系的改变，就带来点阵方向指数和点阵平面指数的变换问题。此外，在晶体学及电子衍射分析工作中还经常遇到正空间与倒易空间之间的坐标变换问题。这些指数变换用矩阵处理格外方便。

1. 点阵方向指数间的变换矩阵

令一种单胞的基矢是 $\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$，另一种单胞的基矢是 $\mathbf{A},\mathbf{B},\mathbf{C}$，它们之间的关系是

$$
\begin{aligned}
\mathbf{A} &= S_{11}\mathbf{a}+S_{12}\mathbf{b}+S_{13}\mathbf{c} \\
\mathbf{B} &= S_{21}\mathbf{a}+S_{22}\mathbf{b}+S_{23}\mathbf{c} \qquad (2.29)\\
\mathbf{C} &= S_{31}\mathbf{a}+S_{32}\mathbf{b}+S_{33}\mathbf{c}
\end{aligned}
$$

或

$$\mathscr{A}=\mathscr{S}\alpha, \qquad (2.30)$$

式中 $\mathscr{A}$，α 分别是两套基矢的列矩阵，$\mathscr{S}$ 是两套基矢间的变换矩阵。从(2.30)式及 $\mathscr{A}\tilde{\mathscr{A}}^{*}=\mathscr{I}$，$\mathscr{S}\alpha\tilde{\alpha}^{*}\mathscr{S}^{-1}=\mathscr{I}$ 不难得出倒易基矢间的变换关系

$$\mathscr{A}^{*}=\tilde{\mathscr{S}}^{-1}\alpha^{*}. \qquad (2.31)$$

比较(2.30)及(2.31)式可以看出，两种变换矩阵有转置逆矩阵的关系。

同一点阵矢量 $\mathbf{r}$ 用这两套基矢的表达式是

$$\mathbf{r}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c}=U\mathbf{A}+V\mathbf{B}+W\mathbf{C}$$

或 $\tilde{a}\,u=\tilde{\mathscr{A}}\mathscr{U}$，以(2.30)式代入得

$$u=\tilde{\mathscr{S}}\mathscr{U}, \tag{2.32}$$

$$\mathscr{U}=\tilde{\mathscr{S}}^{-1}u. \tag{2.33}$$

2．点阵平面指数间的变换矩阵

对应于正空间中 a，$\mathscr{A}$ 两个基矢列矩阵，在倒易空间中的两个基矢列矩阵是 a^*，$\mathscr{A}^*$．同一倒易点阵矢量 $\mathbf{r}^*$ 用这两套基矢描述的关系是

$$\mathbf{r}^*=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*=H\mathbf{A}^*+K\mathbf{B}^*+L\mathbf{C}^*$$

或 $\tilde{a}^*\,h=\tilde{\mathscr{A}}^*\mathscr{H}$．以(2.31)式代入得

$$\mathscr{H}=\mathscr{S}h, \tag{2.34}$$

$$h=\mathscr{S}^{-1}\mathscr{H}. \tag{2.35}$$

由此可见，正点阵基矢间的变换矩阵 $\mathscr{S}$ 可以直接用来作为点阵平面指数的变换矩阵，倒易点阵基矢间的变换矩阵 $\tilde{\mathscr{S}}^{-1}$ 可以直接用来作为点阵方向指数的变换矩阵，而点阵平面指数变换矩阵与点阵方向指数变换矩阵之间也有转置逆矩阵的关系．

方程式(2.34)的应用见 2.4 节．

3．点阵平面指数与点阵方向指数间的变换矩阵

在晶体学及电子衍射分析工作中，有时需要求(hkl)面的法线的指数[uvw]，还有时需要求与[uvw]方向正交的点阵平面的指数（hkl）．这实际上就是同一矢量用正点阵基矢与倒易点阵基矢表达的问题．在忽略一个比例常数的情况下（在求点阵平面或点阵方向指数时，这是允许的，因为我们只要求它们的相对值）

$$u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c}=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*,$$

分别用 a,b,c 乘上式两端得

$$\mathscr{h}=\mathscr{G}\mathscr{u}, \tag{2.36}$$

$$\mathscr{u}=\mathscr{G}^{-1}\mathscr{h}. \tag{2.37}$$

2.3.4 密勒-布喇菲指数[1)]

六角点阵的点阵平面和点阵方向以及倒易点阵问题近些年来受到广泛重视[10-16]，这主要是因为在标定电子衍射图时，有人用三轴坐标系的密勒指数，有人用四轴坐标系的密勒-布喇菲指数，由于对它们的变换关系有误解，从而出现不少差错。有鉴于此，下面我们对密勒-布喇菲指数进行比较系统的介绍。

1. 点阵平面指数

用三轴坐标系描述六角点阵，在(001)基面上的两个轴($\mathbf{a}_1,\mathbf{a}_2$)间的夹角是120°，显示不出六次对称特征，因此晶体学等同的点阵平面会有不同的密勒指数，见图2.4. 为了弥补这一缺点，在基面上引入第三个轴 $\mathbf{a}_3$，它和 $\mathbf{a}_1$ 及 $\mathbf{a}_2$ 轴间的夹角都是120°，起着和 $\mathbf{a}_1$ 及 $\mathbf{a}_2$ 轴完全相同的作用(图2.5)(应当指出，这个轴实际是多余的，因为用两个轴描述一个平面就足够了，引入它主要是显示六次对称). 这样，点阵平面就有四个指数($hkil$)，称为密勒-布喇菲指数，前三个指数表示点阵平面与 $\mathbf{a}_1,\mathbf{a}_2,\mathbf{a}_3$ 三个轴的截距的倒数，第四个指数表示和 c 轴的截距的倒数.

密勒-布喇菲指数中的前三个指数并不是完全独立的，并

1) 也称为布喇菲-密勒指数.

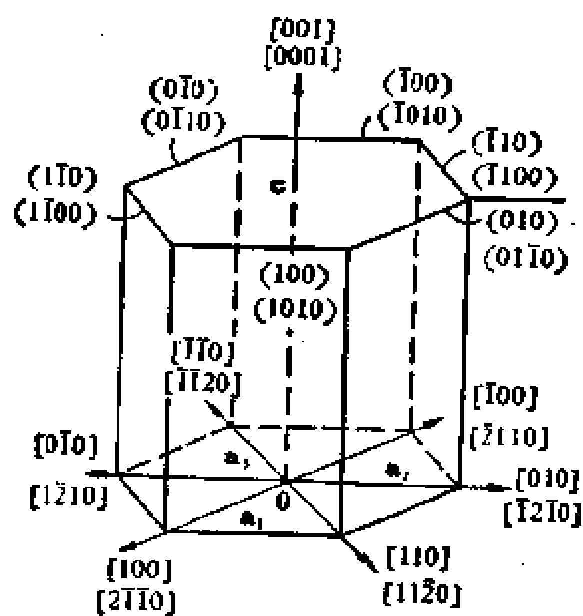


图 2.4 六角晶系的点阵平面及点阵方向指数

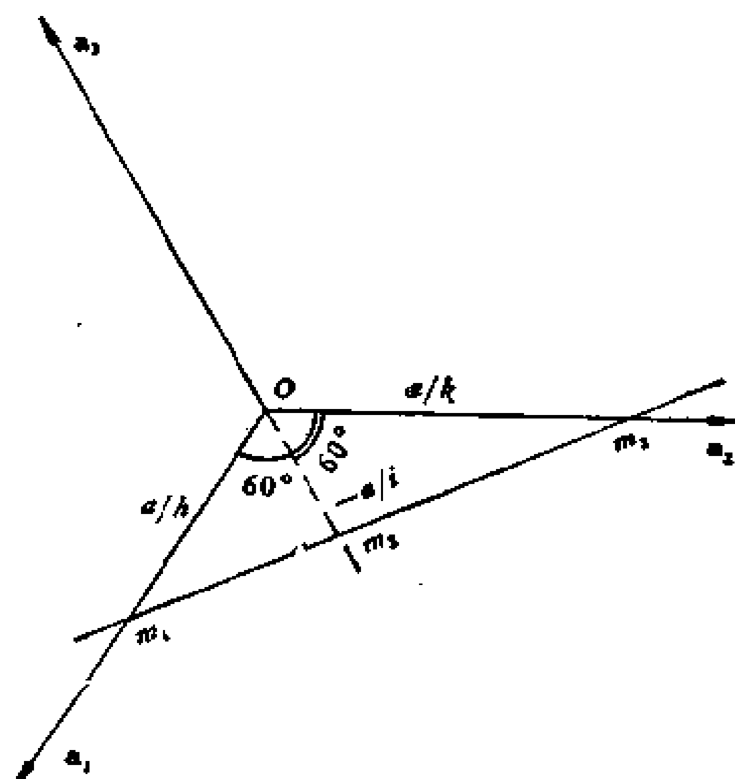


图 2.5 六角晶系四轴坐标系基面上引入的 a_3 轴

且可以证明它们的和等于零．在图 2.5 中，点阵平面截 $\mathbf{a}_1$，$\mathbf{a}_2$，$\mathbf{a}_3$ 三个轴于 m_1, m_2, m_3 三点，这三点在同一直线上．线段 om_1, om_2, om_3 的长等于 $a/h, a/k, -a/i$，$\triangle om_1m_2$ 的面积等于 $\triangle om_1m_3$ 及 $\triangle om_2m_3$ 的面积和，即

$$\frac{a}{h}\left(\frac{-a}{i}\right)\sin 60^\circ + \frac{a}{k}\left(\frac{-a}{i}\right)\sin 60^\circ = \frac{a}{h}\,\frac{a}{k}\sin 120^\circ,$$

化简得

$$h+k+i=0$$

或

$$i=-(h+k).$$

第三个指数 i 的值可以由前两个指数得出，因此可以略去，并用一个小点表示它，简化为 $(hk.\,l)$。应当指出，$(hk.\,l)$ 是密勒-布喇菲四指数的缩写，不是密勒指数 (hkl)。密勒-布喇菲指数的优点在于它可以把点阵平面的对称性显示出来，例如，图 2.4 中六个柱面的密勒指数是 (100)，(010)，$(\bar{1}10)$，$(\bar{1}00)$，$(0\bar{1}0)$，$(1\bar{1}0)$，看起来不像是一个点阵平面族，但用密勒-布喇菲指数表示，则分别是 $(10\bar{1}0)$，$(01\bar{1}0)$，$(\bar{1}100)$，$(\bar{1}010)$，$(0\bar{1}10)$，$(1\bar{1}00)$，可以用一个 $\{1\bar{1}00\}$ 一般的符号概括之．$\{hkil\}$ 代表 h, k, i 三个指数轮换的点阵平面族．

2．点阵方向指数

同一矢量 $\mathbf{r}$ 的密勒指数是 $[uvw]$，密勒-布喇菲指数是 $[UVTW]$，即

$$\mathbf{r}=u\mathbf{a}_1+v\mathbf{a}_2+w\mathbf{c}=U\mathbf{a}_1+V\mathbf{a}_2+T\mathbf{a}_3+W\mathbf{c}.$$

以 $\mathbf{a}_3=-(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)$ 代入上式得

$$u=U-T, v=V-T, w=W. \qquad (2.38)$$

如下所述，在四轴坐标系中，倒易点阵的基矢与正点阵的基矢有平行关系，仿图 2.5 作倒易点阵构图，可以证明 $U+V+T=0$，一如在点阵平面指数中 $h+k+i=0$ 一样．从(2.38)式

可以得出

$$U=\frac{1}{3}(2u-v), \qquad V=\frac{1}{3}(2v-u),$$

$$T=-\frac{1}{3}(u+v), \qquad W=w. \tag{2.39}$$

从上式计算出的$[UVTW]$有时不全是整数，但在乘以 3 后都可变为整数.在图2.6中给出了六角点阵基面上点阵方向的两

图 2.6 六角点阵中点阵方向指数的两种表示

种指数，四指数符号再一次显示六次对称的优点，例如六次对称点阵方向族$\langle 1\bar{1}00\rangle$及$\langle 11\bar{2}0\rangle$. 应当着重指出，密勒-布喇菲点阵平面指数$(hkil)$可以直接由密勒指数$(hkl)$导出，不要经过任何变换，而点阵方向指数则不然，由$[uvw]$到$[UVTW]$

要经过（2.39）式的变换，比较繁琐，也容易出现差错。就在近年来出版的一些有关电子显微镜及电子衍射的专著中[17-20]，由于忽略了这种变换关系，而从晶带轴的密勒指数[uvw]直接写出密勒-布喇菲指数[$uvu+vw$]，如[010]的密勒-布喇菲指数应为[$\bar{1}2\bar{1}0$]，而这些作者直接从[010]写成[01$\bar{1}$0]，这显然是错误的。

此外，在点阵方向符号的书写方面也比较混乱。有些作者为了强调密勒指数是三轴坐标系的点阵方向指数，因此把[uvw]写成[$uv\cdot w$]，[$uv\ 0\ w$]，[$uv * w$]或[$uv+w$]形式，表示第三位无指数，很容易与密勒-布喇菲四指数[$UVTW$]的缩写[$UV\cdot W$]混同起来。为了避免差错，密勒指数应保留其[uvw]三指数的形式，不必要加任何多余的符号，密勒-布喇菲指数保留其[$UVTW$]四指数的形式，必要时可简写为[$UV\cdot W$]三指数形式，用小点表明未写明的指数$T=-(U+V)$。

3. 倒易点阵[10-14]

在三轴坐标系中，倒易基矢 $\mathbf{a}_1^*$ 与 $\mathbf{a}_2$ 及 $\mathbf{c}$ 正交，$\mathbf{a}_2^*$ 与 $\mathbf{a}_1$ 及 $\mathbf{c}$ 正交，$\mathbf{a}_1^*$ 与 $\mathbf{a}_2^*$ 间的夹角为 60°，$|\mathbf{a}_1^*|=|\mathbf{a}_2^*|=\dfrac{2}{\sqrt{3}a}$（见图2.7）。这两个夹角为 60°的倒易基矢显示不出六角倒易点阵也有六次旋转对称关系。在倒易基面上引入三个互成 120°的轴就能够显示六次对称性，但我们不得不放弃上述夹角为 60°的倒易基矢 $\mathbf{a}_1^*$ 与 $\mathbf{a}_2^*$。在选择三个互为 120°的倒易基矢 $\mathbf{A}_1^*$，$\mathbf{A}_2^*$，$\mathbf{A}_3^*$ 时，有很多种选法，但只有一种选法才能保持三轴坐标系的倒易阵点 hkl 与四轴坐标系倒易阵点 $hkil$ 相重。(hkl)与($hkil$)是同一晶面的不同描述，因此应有相同的倒易阵点。同一倒易矢量 $\mathbf{r}^*$ 的两种描述方式是

$$\mathbf{r}^*=h\mathbf{a}_1^*+k\mathbf{a}_2^*+l\mathbf{c}^*=h\mathbf{A}_1^*+k\mathbf{A}_2^*+i\mathbf{A}_3^*+l\mathbf{C}^*. \qquad (2.40)$$

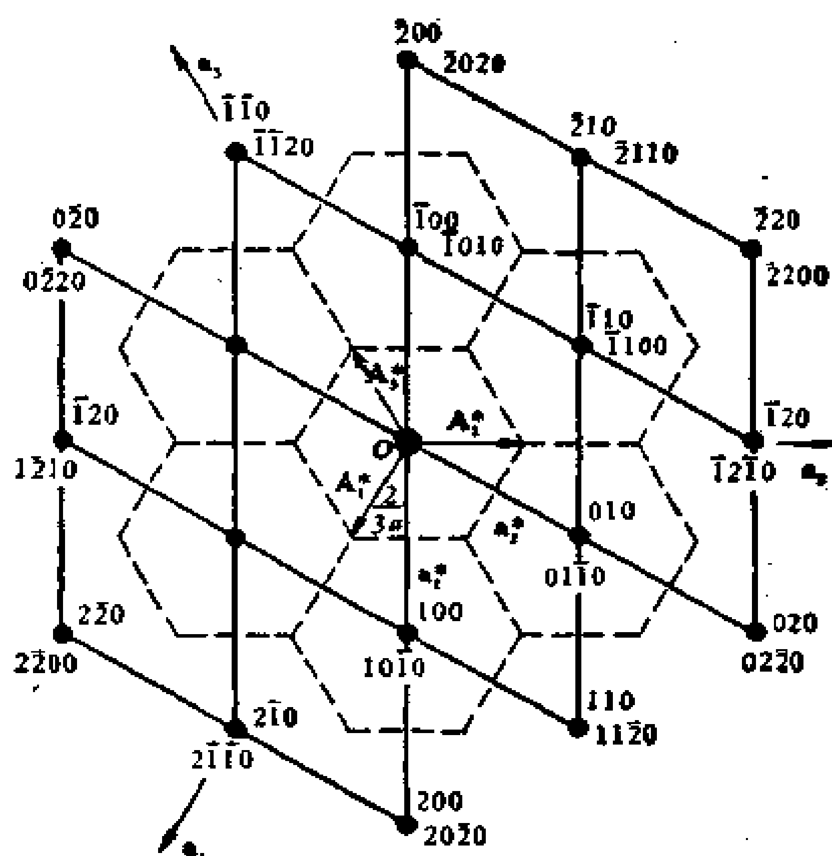


图 2.7 六角倒易点阵的两种描述法

从图 2.7 中可以看出

$$\mathbf{a}_1^* = 2(2\,\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3\,a^2$$

$$\mathbf{a}_2^* = 2(\mathbf{a}_1 + 2\,\mathbf{a}_2)/3\,a^2$$

$$\mathbf{c}^* = \mathbf{c}/c^2.$$

代入(2.40)式，并利用$\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3=0$ 及$h+k+i=0$，可以得出

$$\mathbf{A}_1^* = (2/3\,a^2)\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{A}_2^* = (2/3\,a^2)\mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{A}_3^* = (2/3\,a^2)\mathbf{a}_3, \quad \mathbf{C}^* = (1/c^2)\mathbf{c}$$

或 $\mathbf{A}_i^* \,/\!/\, \mathbf{a}_i,\qquad |\mathbf{A}_i^*| = 2/3\,a.$ (2.41)

这就是说在四轴坐标系中，正点阵基矢与倒易点阵基矢有平行关系，而不是正交(倒易)关系。这样标定的倒易点阵在图 2.7 中用虚线绘出，不难看出，$\mathbf{A}_i^*$ 与 $\mathbf{a}_i^*$ 间的关系是：

$$\mathbf{A}_1^* = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1^* - \frac{1}{3}\mathbf{a}_2^*$$

$$\mathbf{A}_2^* = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_1^* + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2^*$$

$$\mathbf{A}_3^* = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_1^* - \frac{1}{3}\mathbf{a}_2^* \tag{2.42}$$

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{c}^*,\ |\mathbf{A}_i^*| = \frac{1}{\sqrt{3}}|\mathbf{a}_i^*|.$$

这种倒易点阵的四指数描述法的优点是可以显示六角倒易点阵的六次对称性，缺点是正点阵的基矢与倒易点阵的基矢之间不存在倒易关系．但是，如果仅保留有整数指数的倒易阵点而抛弃其它(如基矢 $\mathbf{A}_i^* = \frac{1}{3}\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle^*$ 端点的倒易阵点)，则这两种倒易点阵的阵点完全相同并相重．应当指出，尽管在四轴坐标系中正点阵基矢与倒易点阵基矢间无倒易关系，但是由于在三轴坐标系的正点阵中(hkl)面与倒易点阵中的hkl点存在倒易关系，而四轴坐标系中的$(hkil)$晶面及$hkil$倒易点与三轴坐标系中的(hkl)及hkl一一对应，故有下列关系：

	密勒指数		密勒-布喇菲指数
正点阵	(hkl)点阵平面	══	$(hkil)$点阵平面
	直接倒↓↑易关系		间接倒↓↑易关系
倒易点阵	hkl点	══	$hkil$点

因此，在四轴坐标系的倒易点阵中$[hkil]^*$方向与正点阵中$(hkil)$面也有倒易关系．同理可以证明在四轴坐标系的倒易点阵中，倒易面$(UVTW)^*$与正点阵中的点阵方向$[UVTW]$也有倒易关系．当然，在四轴坐标系中这种倒易关系是通过在三轴坐标系中存在有倒易关系而间接得出的．

4．晶带定律

以$u=U-T, v=V-T, w=W$代入$hu+kv+lw=0$得

出晶带定律的四指数形式是

$$hU+kV+iT+lW=0 \tag{2.43}$$

但是，直接用上式从两组 $(hkil)$ 计算$[UVTW]$比较麻烦，不如把点阵平面指数 $(hkil)$ 中的指数 i 去掉，计算出晶带轴$[uvw]$后，再经(2.39)式变换为$[UVTW]$。

在六角点阵中，与晶带轴 $[UVTW]$ 正交的点阵平面$(hkil)$的指数往往不是整数，用密勒-布喇菲指数求解比较简单。倒易矢量$[hkil]^*$与$(hkil)$点阵平面正交，因此$[UVTW]\parallel[hkil]^*$，将正点阵中点阵方向$[UVTW]$用倒易点阵坐标系描述的关系式(略去比例常数)是：

$$U\mathbf{a}_1+V\mathbf{a}_2+T\mathbf{a}_3+W\mathbf{c}=h\mathbf{A}_1^*+k\mathbf{A}_2^*+i\mathbf{A}_3^*+l\mathbf{C}^*,$$

将(2.41)式代入上式得

$$\frac{3a^2}{2}\left(U\mathbf{A}_1^*+V\mathbf{A}_2^*+T\mathbf{A}_3^*+\frac{2c^2}{3a^2}W\mathbf{C}^*\right)$$
$$=h\mathbf{A}_1^*+k\mathbf{A}_2^*+i\mathbf{A}_3^*+l\mathbf{C}^*.$$

换句话说，与$[UVTW]$正交的点阵平面指数$(hkil)$是

$$(hkil)=\left(UVT\frac{2c^2}{3a^2}W\right). \tag{2.44}$$

同理可求出正点阵中$(hkil)$点阵平面法线的指数$[UVTW]$是

$$[UVTW]=\left[hki\frac{3a^2}{2c^2}l\right]. \tag{2.45}$$

从这两个指数变换关系可以看出，同一矢量用四轴正点阵坐标或倒易点阵坐标描述时，前三个指数相同，只需要把第四个指数乘以$\frac{2c^2}{3a^2}$或除以此值。这是因为正点阵与倒易点阵的轴不但平行，并且每个点阵中前三个轴都等长。若用三轴坐标系描述，可由(2.36)及(2.37)式求出：

$$与[uvw]正交的晶面(hkl)=\left(\frac{1}{3}(2u-v),\ \frac{1}{3}(2v-u),\ \frac{2c^2}{3a^2}w\right), \tag{2.46}$$

$$(hkl)晶面的法线[uvw]=\left[2h+k, h+2k, \frac{3a^2}{2c^2}l\right].$$

显然，用密勒-布喇菲指数描述要比密勒指数简单得多，这是密勒-布喇菲指数的另一优点。表 2.4 汇总了密勒指数与密勒-布喇菲指数间的关系。

表 2.4　六角晶系的密勒指数与密勒-布喇菲指数

	密　勒　指　数	密勒-布喇菲指数
点阵平面	(hkl)	$(hkil)$或$(hk.l)$，$i=-(h+k)$
点阵方向	$[uvw]$	$[UVTW]$或$[UV.W]$，$T=-(U+V)$，$U=\frac{1}{3}(2u-v)$，$V=\frac{1}{3}(2v-u)$
晶带定律	$hu+kv+lw=0$	$hU+kV+iT+lW=0$
点阵平面的法线	$\left[2h+k, h+2k, \frac{3a^2}{2c^2}l\right]$	$\left[hki\frac{3a^2}{2c^2}l\right]$
与点阵方向正交的点阵平面	$\left(\frac{1}{3}(2u-v), \frac{1}{3}(2v-u), \frac{2c^2}{3a^2}w\right)$	$\left(UVT\frac{2c^2}{3a^2}W\right)$

2.4 非初基点阵的倒易点阵

在 2.2.3 节中已经指出，倒易点阵与相应的正点阵有同一类型的坐标系。因此，对初基的简单点阵而言，它们也属于同一布喇非点阵类型。对于非初基点阵，它们的倒易点阵则并不一定属于同一类型。为了易于说明起见，还是先从二维

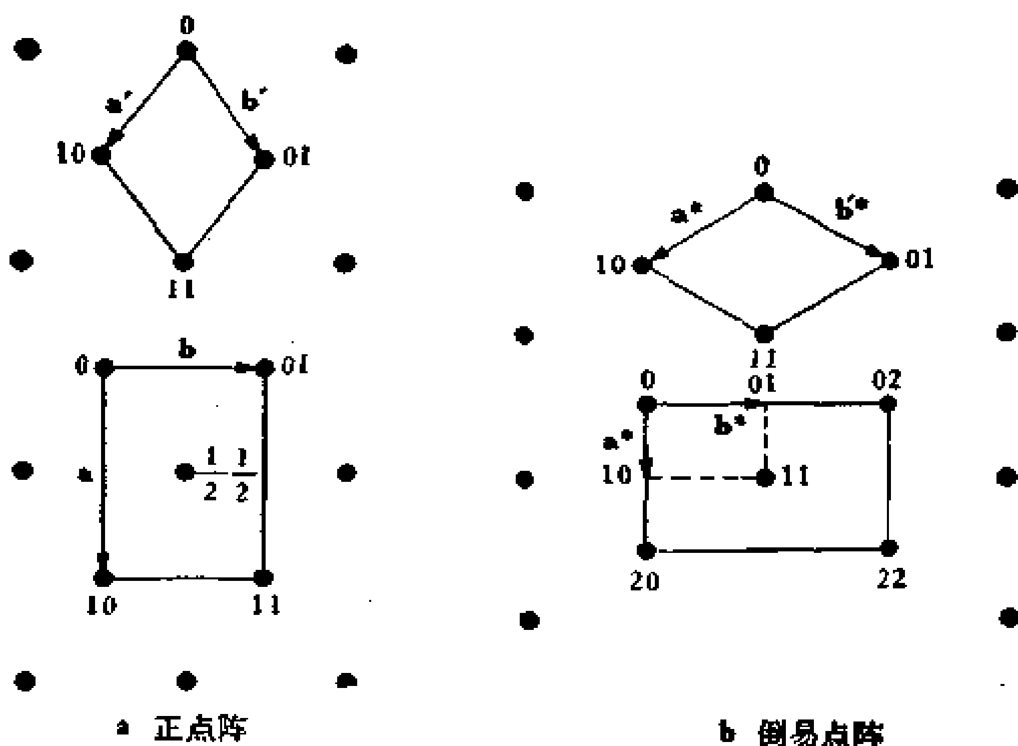


图 2.8 二维 c 心矩形点阵及其倒易点阵

点阵开始。

图 2.8 a所示的正点阵既可以看作是初基的菱形点阵（基矢是 a',b'），也可以看作是非初基的 c 心矩形点阵（基矢是 a,b），由前者到后者的基矢变换矩阵是$\mathscr{S}=\begin{pmatrix}1 & 1\\ \bar{1} & 1\end{pmatrix}$. 根据(2.30)及(2.34)式，倒易阵点坐标的变换关系是

$$h=h'+k'$$
$$k=-h'+k',$$

显然，$h+k=2k'$，恒为偶数。因此，只有 h,k 之和等于偶数的 2,0;0,2;1,1;2,2 等阵点，而无 h,k 之和为奇数的 1,0;0,1;2,1;1,2 等阵点。这样，c 心矩形点阵的倒易点阵仍是一个 c 心矩形点阵，不过它的两个边长不是 a^*,b^* 而是 $2a^*$, $2b^*$（图 2.8 b）。

这种 h,k 之和等于奇数的倒易阵点指数不出现的现象与X射线与电子衍射中的消光现象一致，后者常称为点阵的系统消光．我们在这里从点阵几何的角度阐明，c 心点阵的 h,k 之和等于奇数的倒易阵点原来在初基倒易点阵中就不存在．由于在正空间中选了非初基点阵，单胞中有两个阵点，单胞面积比初基单胞大了一倍．在倒易点阵中，单胞的面积理应比初基倒易点阵单胞面积小一倍（图 2.8 b 中的虚线）．在 0,0 及 1,1 处的阵点合起来只相当半个阵点，而在 1,0 及 0,1 处无阵点．从图 2.8 b 可以看出，这不是一个重复单元，因此不能作为倒易点阵中的单胞．为此，把边长 a^* 及 b^* 都加大一倍，成为一个具有两个倒易阵点的 c 心矩形点阵．

表 2.5 列举了几种非初基空间点阵的倒易点阵类型．底心（C）点阵与上述 c 心矩形点阵相似，它的倒易点阵仍是一个底心（C）点阵（图 2.9 a）．面心点阵与初基点阵间基矢的变换矩阵是（$\bar{1}11/1\bar{1}1/11\bar{1}$），由此得出的倒易阵点指数间的关系是

$$h=-h'+k'+l'$$
$$k=h'-k'+l'$$
$$l=h'+k'-l'$$

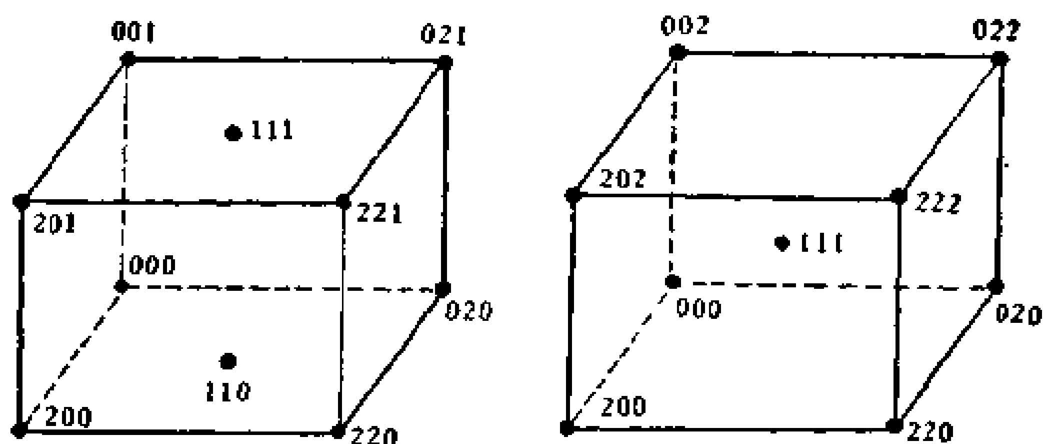
或

$$h+k=2l'$$
$$k+l=2h'$$
$$l+h=2k'.$$

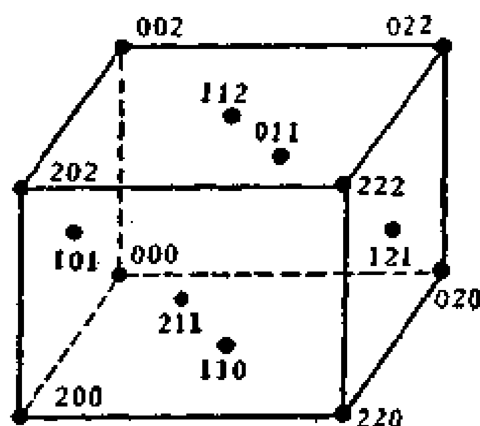
显然，h,k,l 必须全是奇数或全是偶数才能满足这些条件．换句话说，指数 h,k,l 为奇偶混合的阵点不存在，由指数为全奇或全偶的阵点在倒易空间中构成一个体心点阵（图 2.9 b）．同理可以证明正空间中的体心点阵的倒易点阵是面心点阵（图 2.9 c），倒易阵点的指数应满足 $h+k+l=2n$（见表 2.5）．

表 2.5 非初基点阵的倒易点阵

非初基点阵	基矢变换矩阵	允许的 hkl 阵点	不存在的 hkl 阵点	倒易点阵	备注
底心（C）	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$h+k=2n$	$h+k=2n+1$	底心（C）	图 2.9 a
面心（F）	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$h+k=2n$ $k+l=2n$ 或 h, k, l 为全奇或全偶 $l+h=2n$	h, k, l 奇偶混合	体心（I）	图 2.9 b
体心（I）	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$	面心（F）	图 2.9 c
菱面体（R） 用六角坐标	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$-h+k+l=3n$	$-h+k+l=3n\pm1$	菱面体（R）	—



a. 底心点阵的倒易点阵仍是底心点阵　　b. 面心点阵的倒易点阵是体心点阵



c. 体心点阵的倒易点阵是面心点阵

图 2.9　几种常见的非初基倒易点阵

由上述两种情况可以看出，面心点阵与体心点阵互为倒易点阵。

菱面体点阵 R 的倒易点阵仍然是菱面体点阵，但如用六角坐标系描述（见图 1.20），从正点阵中的基矢变换矩阵 $(1\bar{1}0/01\bar{1}/111)$ 得出的倒易阵点指数规律是

$$-h+k+l=3n. \tag{2.47}$$

如选另一种取向的六角坐标系(与前者绕 c 轴旋转 60°)，则为

$$h-k+l=3n. \tag{2.48}$$

参 考 文 献

[1] 伊·维·亚沃尔斯基著，田玉译：倒易晶格空间构造，地质出版社，(1959)

[2] M. J.Buerger: X-Ray Crystallography (1942).

[3] M. J. Buerger: Crystal Structure Analysis (1960).

[4] R. J. Neustadt, F. W. Cagle, J. Waser: *Acta Cryst.*, A24 (1968), 247.

[5] T. Knudsen: *Acta Cryst.*, A30 (1974), 846.

[6] 李春志：物理学报，28(1979)，514.

[7] H. Lipson,C. A. Taylor:Fourier Transformations And X-Ray Diffraction (1958).

[8] J. M. Cowley:Diffraction Physics (1973).

[9] P. Rautala, A. G. Guy, C. B. Smith: *Kovove Materialy*, 2 (1964), 113.

[10] F. C. Frank: *Acta Cryst.*, 18 (1965), 862.

[11] J. C. Nicholas: *Acta Cryst.*, 21 (1966), 880.

[12] P. G. Partridge: *Metallurgical Review*, 12 (1967), 169.

[13] P. G. Partridge, R. W. Gardiner: *Acta Met.*, 15 (1967), 387.

[14] R. R. Okamoto, G. Thomas: *Phys. Stat. Sol.*, 25 (1968), 81.

[15] H. M. Otte, A. G. Crocker: *Phys. Stat. Sol*, 9 (1965), 441.

[16] J. F. Nicholas: *Phys. Stat. Sol.*, (a) 1 (1970), 563. J. F. Nicholas, R. L. Segall:*Acta Cryst.*, A26 (1970), 522.

[17] G. Thomas:Transmission Electron Microscopy of Metals (1962), 27.

[18] J. S. Halliday, R. Phillips: (D. H. Kay ed.,) Techniques for Electron Microscopy (1965), 493.

[19] I. S. Brammer, M. A. P. Dewey: Specimen Preparation for Electron Microscopy (1966), 85.

[20] B. E. P. Beeston: An Introduction to Electron Diffraction, 载于A. M. Glauert, Practical Methods in Electron Microscopy, Vol. 1 (1972), 323.

第三章　电子的散射与衍射

3.1 引　　言

劳厄等在1912年用晶体进行的著名X射线衍射试验不但证明了晶体中原子的微观有序排列，并且开辟了X射线衍射研究晶体结构这一崭新的领域。到了1926—1927年，人们在争论电子的粒子性和波动性时，又用晶体对电子的衍射试验肯定了电子的波动本性，同时还发展了电子衍射这门新兴的学科。但是，从发展过程来看，电子衍射的早期发展远远落后于X射线衍射，在较长的一段时间内，它只是X射线衍射的一种继续和补充。

电子衍射的几何学与X射线衍射完全一样，都遵循劳厄方程或布喇格方程所规定的衍射条件和几何关系。图3.1是金的多晶X射线衍射图及电子衍射图，从外表上看两者几乎完全相同，难以分辨。但是，如果我们对这两种衍射图仔细加以研究，就可以发现两个明显差别：

i　由于电子(加速电压100仟伏)的波长比X射线短得多，根据布喇格方程 $2d\sin\theta=\lambda$，电子衍射的衍射角 2θ 也要小得多。

ii　由于物质对电子的散射比X射线的散射几乎强一万倍(见3.20及3.21式)，所以电子衍射的强度要高得多，照像时间要比X射线短得多。

应当指出，衍射角和曝光时间的差别仅是表面现象，电子的波长短和散射强才是本质，电子衍射的许多特征无不与此

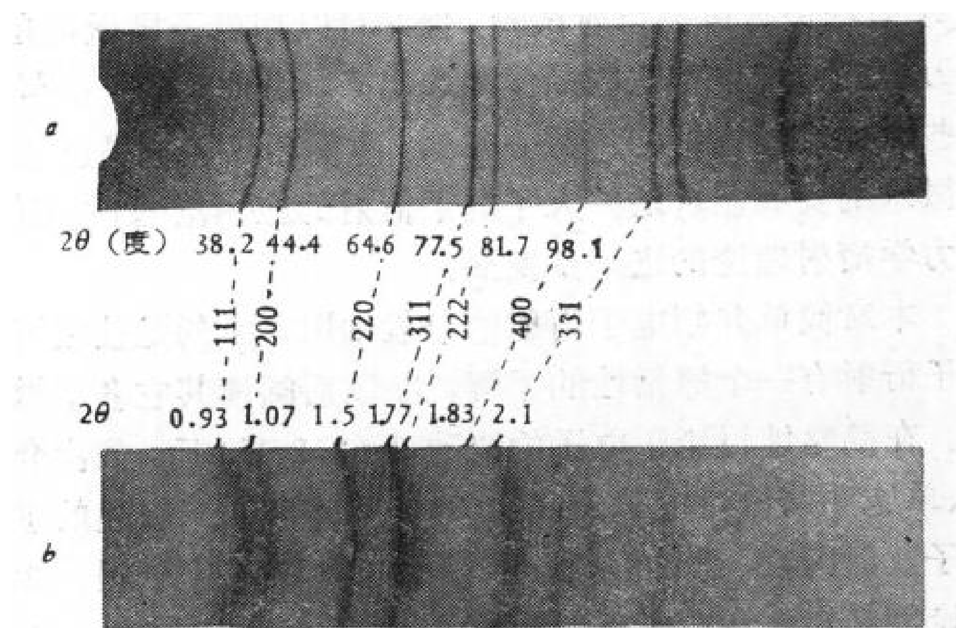


图 3.1 金的多晶 X 射线及电子衍射图
a. X 射线衍射图：$CuK\alpha$，$\lambda=1.54$ 埃
曝光时间：1 小时
b、电子衍射图（放大）：100 仟伏，$\lambda=0.037$ 埃
曝光时间：5 秒钟

有关．波长短决定了电子衍射的几何特点，它使单晶的电子衍射图变得和晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似，这就使晶体几何关系的研究变得简单方便多了．散射强决定了电子衍射的光学特点：一则衍射束的强度有时几乎与透射束相当，因此就有必要考虑它们之间的交互作用（多次衍射以及动力衍射效应）；二则电子在物质中的穿透深度有限，比较适合于用来研究微晶、表面和薄膜的晶体结构．电子衍射的早期应用就主要是研究物质的表面结构．

自从进入五十年代以来，电子衍射得到很快的发展和广泛的应用，这显然是与电子衍射和透射电子显微术的密切结合有关，两者各有所长，相互补充，使衍射和成象有机地联系在一起，为晶体结构研究开拓了新的途径．许多合金相和粘土矿物的晶体只有几十微米大小，有时甚至小到几千埃，不能

用 X 射线进行单晶衍射试验，但却可以用电子显微镜在放大几万倍的情况下把这些晶体挑选出来，用微区电子衍射研究这些微晶的晶体结构。另一方面，薄膜器件和薄晶透射电子显微术的发展显著地扩大了电子衍射的应用范围，并促进了动力学衍射理论的进一步发展。

本章简单介绍电子衍射的一般知识，目的是使读者能对电子衍射有一个概括性的了解，为以后阅读其它各章做好准备。在简略地讨论了电子的波动性（3.2 节）后，依次介绍原子、单胞和晶体对电子的散射(3.3—3.5 节)。叙述的重点是原子散射因数，结构因数，布喇格定律和劳厄方程。3.6 节讨论倒易点阵和电子衍射图的关系。

有关电子衍射的专著及有关综合性论文列入本章末的文献索引中。

3.2 电　子　波

在人们认识微观客体运动的粒子性与波动性这一矛盾统一的过程中，电子衍射是对电子运动具有波动性的有力证据。当一束电子照射到晶体上，就会从中发射出一束或几束衍射电子束，跟可见光通过光栅的衍射和 X 射线在晶体中的衍射完全类似。单纯用电子的粒子性是不可能解释为什么会产生衍射电子束的，只有把电子看作波动传播，才能满意地说明电子与晶体相互作用产生衍射的现象。

首先导出电子波长的公式。一束电子在电压 V 作用下加速后，以速度 u 均匀地运动，在粒子图象中，我们描述粒子用能量 eE 和动量 P；在波动图象中，我们讨论频率 v 和波长 λ。这两种图象是同一客体的两个不同方面，表征这些物理量的关系是：

$$eE=h\nu \tag{3.1}$$

$$P=h/\lambda, \tag{3.2}$$

式中普朗克常数 $h=6.6261196\times10^{-27}$ 尔格·秒. 电子的质量 $m_0=9.109558\times10^{-28}$ 克，电荷 $e=4.803250\times10^{-10}$ 静电单位，它的能量是

$$eE=\frac{1}{2}m_0u^2, \tag{3.3}$$

动量是

$$P=m_0u. \tag{3.4}$$

代入(3.2)式得

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2m_0eE}}, \tag{3.5}$$

以h，m_0 和 e 的值代入，(3.5)式变成

$$\lambda=\frac{12.26856}{\sqrt{E\text{伏}}}(\text{埃}). \tag{3.6}$$

对于能量低于 500 电子伏的低能电子束，由 (3.6) 式计算波长已足够准确. 但一般所谓高能电子衍射实验的电压通常是 50—100 仟伏或更高，这就需要引入相对论的修正。

电子的静止质量为 m_0，考虑相对论后的电子动能是

$$eE=mc^2-m_0c^2 \tag{3.7}$$

式中 c ($=2.997925\times10^{10}$ 厘米秒 $^{-1}$) 是光速，相对论的质量是

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{u^2}{c^2}}}. \tag{3.8}$$

以$(m+m_0)$乘(3.7)式两边可得

$$(m+m_0)eE=m^2u^2=P^2 \tag{3.9}$$

代入(3.2)式得

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{(m+m_0)eV}}=\frac{h}{\sqrt{2m_0eE\left(1+\frac{eE}{2m_0c^2}\right)}} \quad (3.10)$$

与(3.5) 式相比可见，(3.10)式中的$\left[1+\frac{eE}{2m_0c^2}\right]^{1/2}$是相对论修正因数，在 $E=50,100,200$ 仟伏时分别接近于 2%，5%，10%。(3.10) 式可以简化为

$$\lambda=\frac{12.26856}{\sqrt{E(1+0.977789\times10^{-6}E)}}(\text{埃}). \quad (3.10a)$$

计算特定电压下的电子波长，结果列于表 3.1 中，显然，当电子的加速电压高于 50 仟伏时，就需要考虑相对论引入的修正。

表 3.1 电子波长数据

加速电压 (伏)	电子波长 (埃)	相对论修正电子波长 (埃)
1	12.27	12.27
10	3.879	3.879
100	1.227	1.227
1000	0.3878	0.3878
10000	0.1227	0.1221
50000	0.0548	0.0536
100000	0.0388	0.0370
1000000	0.0123	0.0087

从表3.1可见，在 10—1000 电子伏的低能量范围内，电子的波长与结构分析中常用的 X 射线波长相仿，电子衍射图的衍射角范围也与 X 射线衍射相似。由于电子的能量低，仅能穿透几个原子层，因此这种低能电子衍射非常适于用来研究

物质表面十个埃以内的表层结构，如吸附气体原子的有序分布情况，晶体的表面重建结构，催化剂的作用等．低能电子衍射是表面科学的一种重要研究手段，近十几年来发展很快，但它不是常用的电子衍射方法，我们在下面几章中讨论的内容都属于高能电子衍射范畴．所谓高能电子是指能量大于几十仟电子伏的电子，目前透射电子显微镜中的电压一般是100—200 仟伏，超高压是 1000 仟伏，个别是 3000 仟伏．高能电子的波长远较常用的 X 射线波长为短，电子衍射图的衍射角范围一般小于 2°（见图 3.1 中的电子衍射图）．在这么小的角度范围内，单晶的电子衍射图基本上与晶体倒易点阵的一个二维截面相同，这使得晶体几何关系的研究非常简单方便，这是高能电子衍射的一个重要几何特征。

在讨论电子在晶体中的衍射时，从电子的波动性考虑，一束有相同速度的电子相当于平面单色波，一般用波矢 $\boldsymbol{K}$ 表示这个平面单色波，它的长度等于波长的倒数，它的方向代表电子束的方向即波的传播方向．但在另外一些场合，有时要考虑电子运动的粒子性．例如为了描述电子在电子衍射仪或电子显微镜中的路程，我们常常把电子束当作射线来处理，而不当作是波动．下面讨论电子射入物质后的散射现象，就考虑到电子运动的粒子性。

3.3 原子对电子的散射

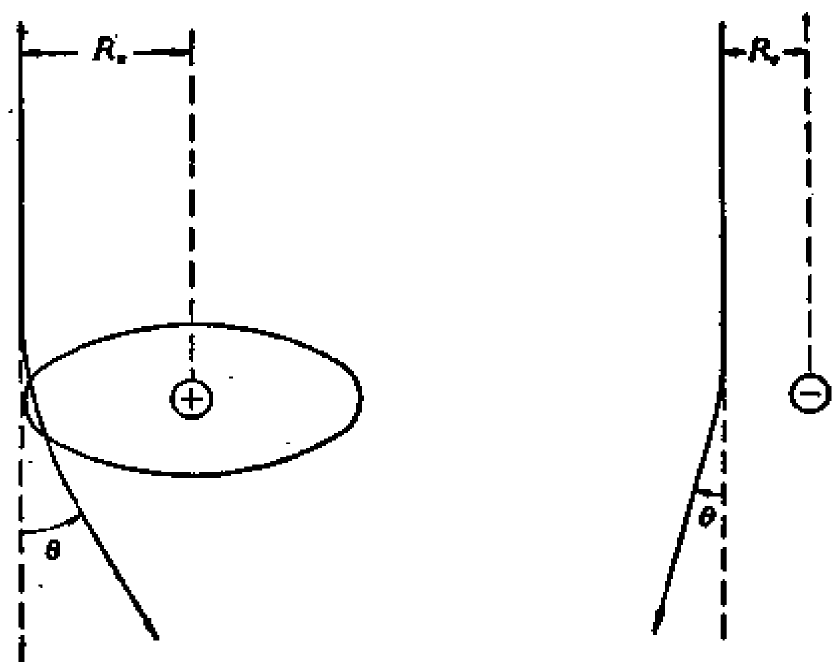
当一束有一定入射方向和能量的电子进入物质内部后，由于与物质的交互作用，电子前进方向有所改变，称为散射．弹性散射是指电子只改变方向而无能量变化，非弹性散射是指电子不但方向改变，还有能量损失，这部分能量用于产生电离、激发 X 射线及可见光、发热等．原子核对电子的弹性散

射是电子衍射的基础，这是本节主要讨论的内容。原子核对电子的非弹性散射产生连续X射线谱，电子损失的能量转变为X射线光子的能量。原子中核外电子对入射电子的散射主要是非弹性散射，每次散射的能量损失一般只有几个电子伏，方向改变也不大。但经过几十至几百次散射后，积少成多，入射电子也可以作大角度散射。如果散射角大于90°，入射电子又从入射表面反射出去，称为背散射。入射电子与核外电子的非弹性碰撞还会使原子电离，产生二次电子和特征X射线，入射电子本身损失较多的能量，并作较大角度的偏转。在电子衍射中，电子的非弹性散射产生连续背景，减弱衍射图的峰背比(峰值与背景的比值)。非弹性散射是我们不希望有的，可用电子过滤器(又称速度或能量分析仪)使它与弹性散射电子分开，可以显著改进衍射图的质量(见图4.12)。

3.3.1 卢瑟福散射

由于电子带负电，当电子束进入物质时，它受带正电的原子核吸引而偏转，受核外电子排斥而向反方向偏转，示意如图3.2。卢瑟福在进行确定原子的核结构实验中，首先提出这一类型的交互作用，用以解释 α 粒子的散射，所以这类散射现象通称卢瑟福散射。

我们先考虑图3.2a中的情况。电子的质量与原子核的质量相比是一个小量，在碰撞过程中原子核可以认为是固定不动的。原子核对运动电子的吸引力服从距离平方反比定律。设原子的原子序数为 Z，核电荷是 Ze，电子电荷 $-e$，势能 $V=-Ze^2/R$。在这个势场中运动的电子路程是双曲线型，散射角 θ 的大小由电子与核接近的距离 R_n 确定。在半径为 R_n 的散射截面内，电子的散射角大于 θ，各参数的关系是：



a. 原子核的弹性散射　　　b. 负电子的非弹性散射

图 3.2 原子引起电子束偏转的示意图

$$\operatorname{ctg}\frac{\theta}{2}=\frac{mu^2R_n}{Ze^2}. \tag{3.11}$$

以 $eE={}^1/_2mu^2$代入上式，并用当 θ 很小时 $\operatorname{ctg}\frac{\theta}{2}\simeq\frac{1}{\theta/2}$简化得

$$R_n=\frac{Ze}{E\theta}. \tag{3.12}$$

原子的核外电子对电子的散射也可以作类似考虑，结果是：

$$R_e=\frac{e}{E\theta}. \tag{3.13}$$

如前所述，核对入射电子的散射中有一部分是弹性散射，核外电子对入射电子的散射主要是非弹性散射。由(3.12)，(3.13) 式可见，非弹性散射与弹性散射的比值由原子序数 Z

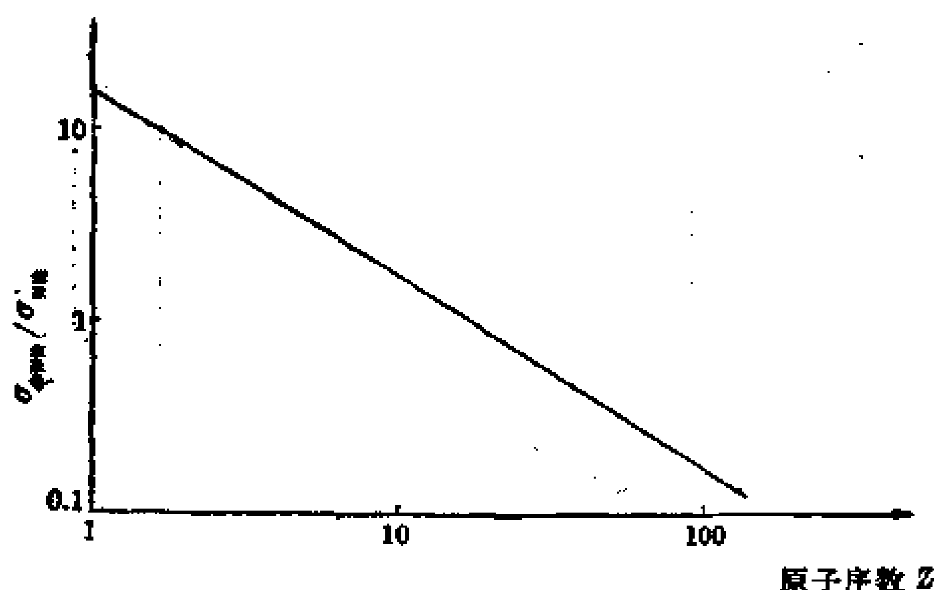


图 3.3 原子对电子的非弹性散射与弹性散射的比值与原子序数的关系

决定，也就是说电子在物质中的非弹性散射部分仅为弹性散射部分的$1/Z$，见图 3.3. 原子核的电荷比较集中，因此有较大的散射本领. 原子序数愈大的原子，弹性散射部分愈显得重要. 而在原子序数小的情况下，非弹性散射就成为主要的组成部分了. 非弹性散射非但对衍射没有贡献，由于产生连续背景反而对衍射谱有干扰.

下面讨论电子的穿透本领. 设物质单位体积中的原子核数为 n，把每一个原子核用半径为 R_n 而面积为 σ 的小圆靶来代替，这样可以认为每一穿过靶子的运动电子都受到散射，σ 叫做散射截面. 很明显，散射截面的物理意义就是电子束通过单位截面积内只有一个散射靶的物质时所受到的散射几率. 当入射的电子数目为 N，物质层厚度为 t，散射电子数为 dN，电子散射的几率为：

$$\frac{dN}{N}=n\sigma t \tag{3.14}$$

n 是单位体积内的原子核数，等于 $\rho\frac{A}{W}$，其中 ρ 为物质的

密度，A 是阿佛加德罗数，W 是原子量。如前所述，我们已经知道原子核及核外电子的散射截面的半径分别为 R_n 与 R_e，将这些量代入（3.14）中便得电子受到散射时散射角大于 θ 的几率为：

$$\frac{dN}{N}=\frac{\rho A}{W}(\pi R^2_n+Z\pi R^2_e)t=\pi\frac{\rho A}{W}\ \frac{Z^2e^2}{E^2\theta^2}(1+\frac{1}{Z})t. \tag{3.15}$$

这个公式虽然不够准确，却给出了散射电子数目与电子束的加速电压 V，试样厚度 t，原子序数 Z 等几个量之间的定性关系。如在实验时大家都知道的，试样越薄，原子越轻，加速电压越高，电子的散射几率越小，穿透本领越强。

3.3.2 散射波的合成

物质中两个散射元对电子束的散射波间的周相关系如图 3.4 所示。设 **k** 为入射电子束的波矢，**k′** 为衍射波的波矢。取 $|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}'|=1/\lambda$，一则波矢的模是正空间中长度的倒数，因此波矢可用倒易空间坐标描述；二则 O，A 两个散射元在 **k′** 方向产生的散射波间的程差

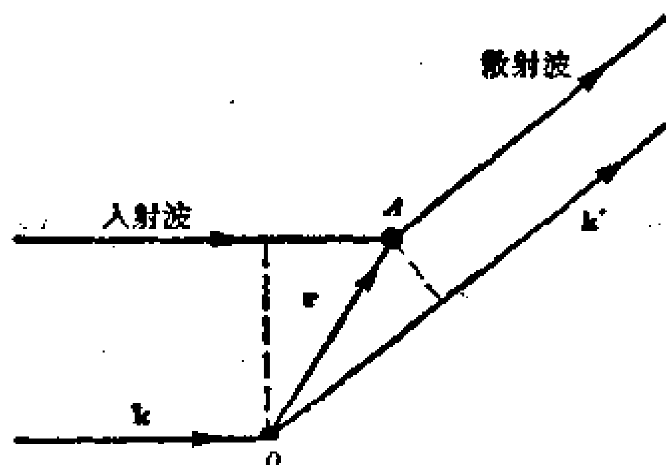


图 3.4 两个散射元的散射波的合成

$$\delta=\frac{(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}{1/\lambda}=\lambda(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}$$

用波长表示，而周相差

$$\phi=2\pi\delta/\lambda=2\pi(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}$$

与波长无关．上式中包括三个矢量，但可改写成只包含两个矢量的形式

$$\delta=2\pi\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}, \tag{3.16}$$

其中

$$\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}.$$

K称为衍射矢量，详见3.5节．应当指出，(3.16)式既适用于一个原子内两个散射元的情况(r是任意位矢，不是点阵矢量)，也完全适用于两个原子或两个单胞对电子的散射，见3.4及3.5节．

3.3.3 原子散射因数

为了说明原子对电子的散射跟原子对X射线的散射的类似和区别，先看一下X射线原子散射因数的公式．X射线的散射是由原子中的核外电子产生的，它的散射因数比例于$\rho(\mathbf{r})dV_r$，$\rho(\mathbf{r})$是原子中电子密度函数，周相差是$\phi=2\pi(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}$．对于整个原子体积的总散射因数是

$$f_X=\int\rho(\mathbf{r})\exp\left[2\pi i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}\right]dV_r. \tag{3.17}$$

电子束则同时受原子中的核电荷及核外电子散射，这就需要综合考虑原子中的静电场分布情况．用$\phi(\mathbf{r})$表示原子的静电场电位分布函数，可以得到类似(3.17)式的电子的原子散射因数表示式：

$$f_e=\frac{2\pi me}{h^2}\int\phi(\mathbf{r})\exp\left[2\pi i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}\right]dV, \qquad (3.18)$$

3.3.1 节中讨论的散射定律(3.15) 忽略了原子中电子对核的正电荷散射的屏蔽效应。这种效应可借助于表示电位与产生这电位的电荷分布关系的泊松方程加以考虑，此时有

$$f_e(\theta)=\frac{me^2}{2h^2}\left[\frac{Z-f_x}{\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}\right], \qquad (3.19)$$

式中 Z 是原子序数，反映核对电子的卢瑟福散射，f_X 是原子对X射线的散射因数，它表征核外电子的散射作用，负值表示核外电子对核的正电荷散射的屏蔽作用。该式表明X射线的原子散射因数与电子的原子散射因数间的关系。

图 3.5 是碳、铝、铜、银、金的原子散射因数随 θ 角变化的情况. 从这里可以看出电子的原子散射因数的几个重要特征. 第一，f_e 与 f_X 类似，都随散射角增大而单调变小. 第二，电子的原子散射因数比X射线的大得多. 如用埃表示波长的单位，(3.19)式变为

$$f_e(\theta)=2.38\times10^{-10}\left(\frac{\lambda}{\sin\theta}\right)^2(Z-f_X)\ (\text{厘米单位}). \qquad (3.20)$$

相应的X射线原子散射因数表达式为：

$$\left(\frac{e^2}{m_0c^2}\right)f_X=2.82\times10^{-13}f_X\ (\text{厘米单位}). \qquad (3.21)$$

对于典型的低指数反射，$\frac{\sin\theta}{\lambda}\sim0.2$ 埃$^{-1}$，这时

$$f_e(\theta):\left(\frac{e^2}{m_0c^2}\right)f_x\approx10^4,$$

也就是说原子对电子的散射能力比X射线约大一万倍。其后

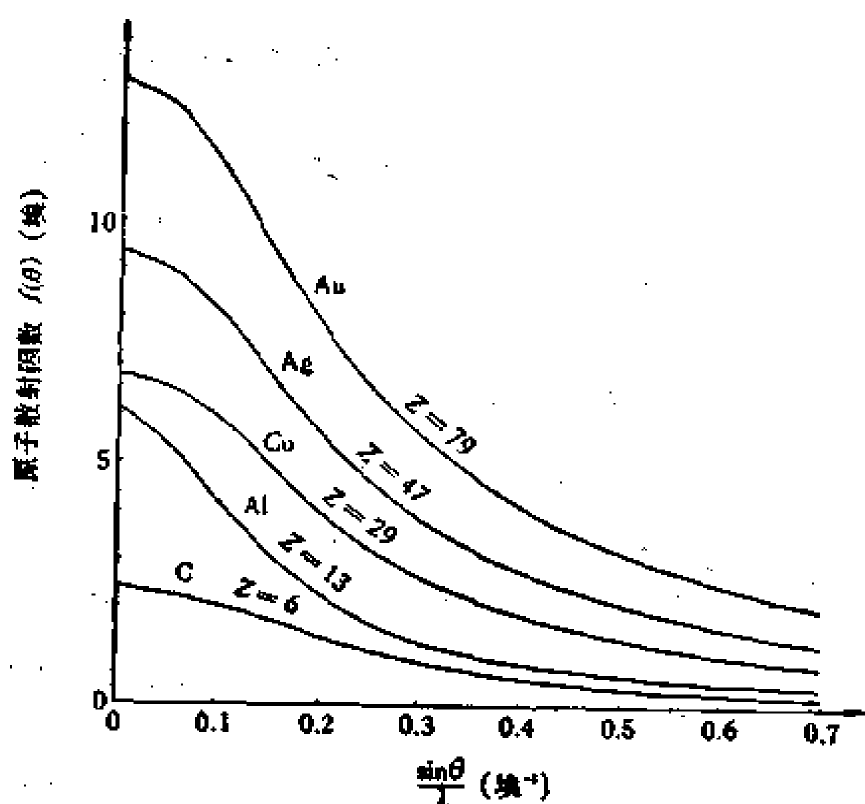


图 3.5 碳、铝、铜、银、金的原子散射因数随 $\sin\theta/\lambda$ 的变化

果是电子在物质中的穿透深度要比X射线小得多，因此电子衍射比较适于用来研究物质的表层或薄晶的结构。此外由于电子的散射非常强，衍射束的强度可以与透射束相当，这需要考虑它们之间的动力相干作用。这在讨论电子衍射的强度问题时应予以充分注意。5.2.4 节中讨论的多次衍射，就是强衍射束在晶体内再一次产生衍射的现象，它是动力衍射的一个直观的例证。第三，原子对电子散射因数随原子序数增大而增强的趋势不如X射线的散射因数那么快，因此重、轻原子对电子的散射本领差别较小。以碳（$Z=6$），铝（$Z=13$），铁（$Z=26$），钼（$Z=42$），钨（$Z=74$）为例，它们的原子序数比近似地是

$$Z(\mathrm{C}):Z(\mathrm{Al}):Z(\mathrm{Fe}):Z(\mathrm{Mo}):Z(\mathrm{W})=1:2:4:7:12$$

它们对X射线的原子散射因数之比为1:2.56:5.5:9.3:17.1；

而它们对电子的原子散射因数之比为1:1.61:2.48:3.66:5.3。这就是说，轻原子对电子的散射也有与重原子散射可以比较的强度；而在X射线散射中轻原子的散射要弱得多，甚至可以忽略。因此用电子衍射研究晶体中轻原子如氢、碳的分布是比较有利的，详见第十章中的实例。

3.4 单胞对电子的散射

单胞是晶体的基本结构单元，晶体就是由为数极多的单胞堆垛而成的。单胞是晶体空间内的一个平行六面体，六面体的三个边就是单胞的基矢 **a**，**b**，**c**，这也就是晶体空间点阵的平移基矢。晶体结构分析的任务就是弄清单胞的大小和形状，以及单胞内原子的种类，数目及其空间分布，一旦这些问题搞清楚了，晶体的微观原子排列也就都清楚了。单胞对电子的散射是由其内部原子排列决定的，反过来我们可以由电子衍射试验得出单胞所属点阵类型及其中的原子分布。

我们用 $\mathbf{X}(x, y, z)$ 表示一个单胞内原子的位矢，x, y, z 都是以单胞边长 a, b, c 为单位的坐标，显然它们都小于1。电子束受到单胞散射的合成振幅可写为

$$F = \sum_{j} f_j \exp[2\pi i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{X}_j] \qquad (3.22)$$

f_j 是原子散射因数，随原子种类不同而异。F 称为一个单胞对电子散射的结构因数，F^2 具有强度的意义，在 F 为复数的情况下，则为 F 与其共轭复数 F^* 的乘积。因此 F 的绝对值越大，衍射越强，而当 $F=0$ 时，衍射束不出现。(3.22)式对X射线及电子衍射都适用，只不过在前一种情况下使用原子对X射线的散射因数 f_x，而在后一种情况下使用原子对电子的散射因数 f_e。单胞内的原子分布决定结构因数的大小或衍射

强度的强弱。反之，我们也可以从衍射强度得出晶体的结构因数，从而推算出晶体点阵类型和单胞中的原子分布。

3.5 晶体对电子的衍射

3.5.1 衍射方程

晶体内部质点的排列是有规则的，结构上的这种规则性使散射波在一些方向相互加强成为衍射波，在其它方向则互相干涉而抵消。

用点阵矢量 $\mathbf{r}=u\,\mathbf{a}+v\,\mathbf{b}+w\,\mathbf{c}$ 表示晶体内单胞的位矢。在晶体内，入射电子束受到所有单胞的散射，它在 $\mathbf{k}'$ 方向的合成振幅是

$$A\propto F\sum_{q}\exp[2\pi i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_{q}], \qquad (3.23)$$

其中 F 是结构因数. 求和式各项中的周相差决定波矢是 $\mathbf{k}'$ 的衍射波的振幅。

如前所述，可用一个矢量 $\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ 代替入射波和衍射波两个波矢。$\mathbf{K}$ 称为衍射矢量，它的模仍然是 $1/\lambda$，可用倒易空间坐标系描述. 当衍射矢量与一个倒易点阵矢量相同时

$$\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{r}^{*}, \qquad (3.24)$$

则由点阵矢量 $\mathbf{r}$ 联结的单胞的散射波之间的程差是 $\delta=\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}/\frac{1}{\lambda}=n\lambda$，周相相同，相互加强，在波矢 $\mathbf{k}'$ 方向产生一束衍射波．衍射方程(3.24)是产生衍射波 $\mathbf{k}'$ 的条件，只有当衍射矢量 $\mathbf{K}$ 与倒易矢量 $\mathbf{r}^{*}$ 相同时才可能产生强衍射，这就将衍射与倒易空间联系在一起了．因此，倒易空间也称为波矢空间或衍射

空间。

3.5.2 布喇格方程

图3.6是衍射方程(3.24)的一种作图法。显然，点阵平面(hkl)与$\mathbf{r}_{hkl}$正交，且为入射波矢$\mathbf{k}$与衍射波矢$\mathbf{k}'$的等分角面。衍射波$\mathbf{k}'$有如入射波$\mathbf{k}$从点阵平面(hkl)上的反射波一样。从$|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}'|=1/\lambda$, $|\mathbf{r}^*|=1/d$可得

$$2\,d\sin\theta=\lambda. \tag{3.25}$$

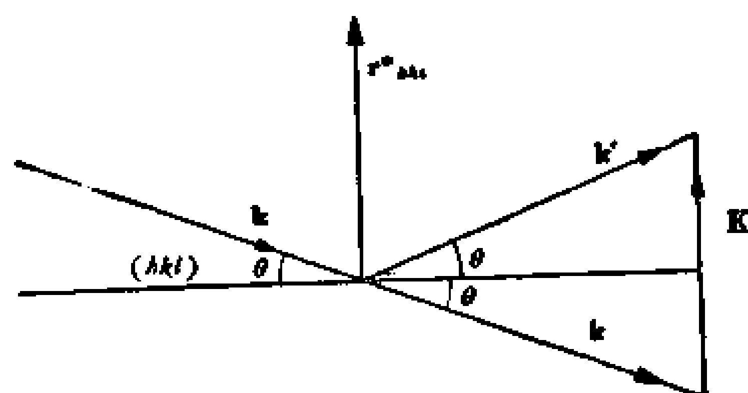


图 3.6 衍射方程 $\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{r}^*$ 的一种作图

这就是著名的布喇格方程或布喇格定律，它是衍射方程的一种比较直观的表达式，把晶体的衍射看作是点阵平面的反射，易于理解，这是它的优点。点阵平面间距d是晶体的特征，波长λ是入射电子波的特征，衍射角2θ是入射电子波、衍射波、晶体间的相对取向关系。换句话说，布喇格方程是从正空间中的点阵平面出发，利用倒易空间中的点阵矢量，确定反射的几何关系。

以晶体点阵原点O_1为心，$1/\lambda$为半径作球，从O_1作入射波波矢$\mathbf{k}$，其端点O作为相应的倒易点阵的原点，此即厄瓦耳

反射球(图 3.7)。当倒易阵点G与反射球面相截时，衍射方程 $\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{r}^*$ 即成立，衍射波 $\mathbf{k}'$ 就在从球心 O_1 到这个倒易阵点G的连线方向。反射球是衍射方程的图解，它能直观地显示倒易阵点与衍射束的几何关系。从倒易阵点与反射球面的相对几何关系，就能判断在 $\mathbf{k}'$ 方向是否有衍射出现。

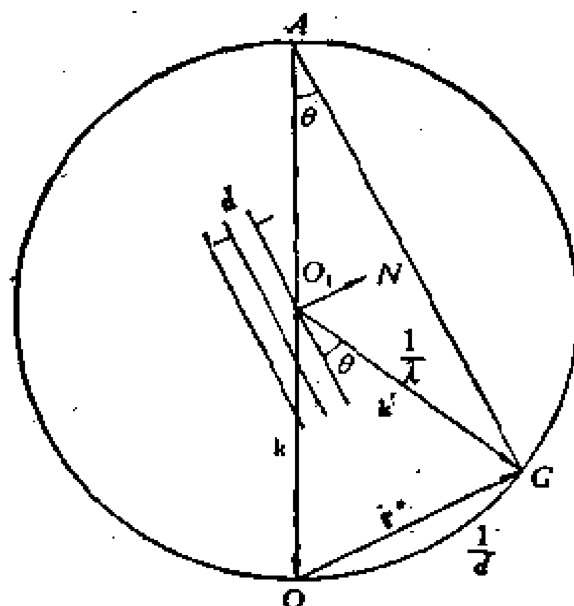


图 3.7 反射球构图

3.5.3 劳厄方程

从 $\mathbf{K}=\mathbf{r}^*=h\,\mathbf{a}^*+k\,\mathbf{b}^*+l\,\mathbf{c}^*$ 可得劳厄方程组

$$
\begin{aligned}
\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}&=h\\
\mathbf{K}\cdot\mathbf{b}&=k\\
\mathbf{K}\cdot\mathbf{c}&=l.
\end{aligned}
\qquad (3.26)
$$

它规定了在正点阵基矢 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 方向一串单胞的散射波间的程差应分别为波长 λ 的 h, k, l 倍，才能产生 hkl 衍射。在倒易空间中(图 3.8)，劳厄方程 $\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}=h$ 代表一个与 $\mathbf{a}$ 正交的一个倒易点阵平面族(参考(2.10)式及图 2.1)。其它两个劳

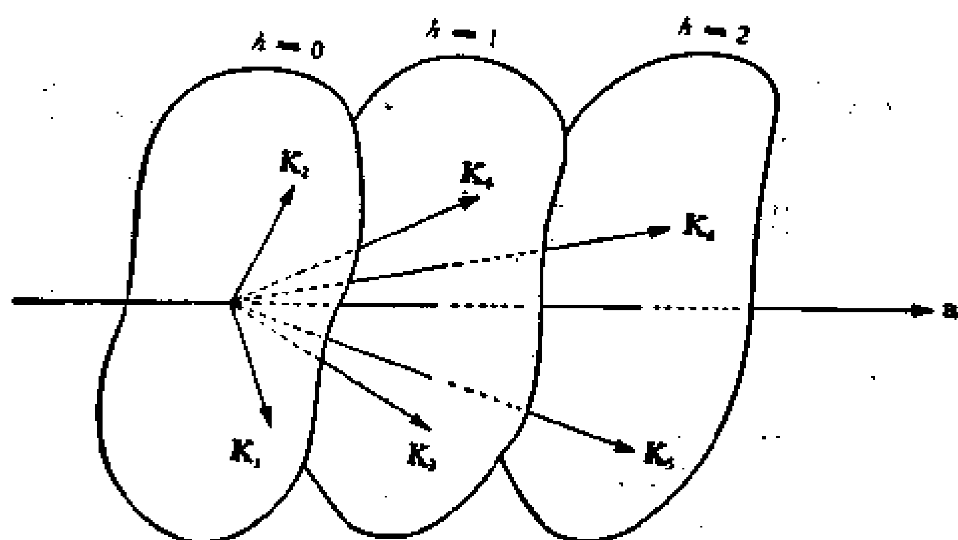


图 3.8 劳厄方程 $\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}=h$ 的作图

厄方程分别代表与基矢 b,c 正交的两个倒易点阵平面族. 三个倒易点阵平面交于一点(倒易阵点), 只有当衍射矢量 **K** 的端点与这个倒易阵点相重, 三个劳厄方程才能同时成立. 这是衍射方程的另一种表达方式,它从正空间中的点阵方向(基矢的方向)出发,利用倒易空间中的点阵平面, 确定衍射的几何关系.

当三个劳厄条件中有一个松弛时, 如薄片状晶体或晶体中有层状不完整性, 其它两个劳厄方程代表的两个倒易点阵平面截于一条直线(倒易点阵方向), 衍射矢量的端点与这个倒易点阵方向相遇,就会产生衍射. 从反射球构图来看,只要这个倒易点阵方向与反射球面相截, 就会产生衍射斑点或条纹. 同理,当有两个劳厄条件松弛时,只有一个劳厄方程成立(如图 3.8 所示),它所代表的倒易点阵平面与反射球面相截, 将会产生漫散的衍射条纹. 这将在 3.6.2 节讨论干涉函数时进一步阐述.

3.6 倒易点阵与电子衍射图的关系

3.6.1 电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影

无论在X射线衍射或电子衍射的工作中，倒易点阵分析法是从衍射图分析晶体点阵类型和结构的桥梁。对电子衍射来说，电子衍射图能直观地显示倒易点阵的一个二维截面，这是由电子束波长非常短这个特点决定的。在高能电子衍射的情况下，100千伏加速电压产生的电子束的波长是0.037埃，反射球的半径是27埃$^{-1}$。而典型金属晶体低指数晶面间距约2埃，相应的倒易矢量的长度为0.50埃$^{-1}$。这就是说，在图3.7的反射球构图中，反射球的半径O_1O约为低指数晶面的倒易矢量长度OG的50倍。在倒易点阵原点O附近的低指数倒易点范围内，反射球非常接近平面，反射球面与倒易点阵交截是一个二维倒易平面，在这个平面内的低指数倒易点都坐落在反射球面上，满足布喇格方程的衍射条件，产生相应的衍

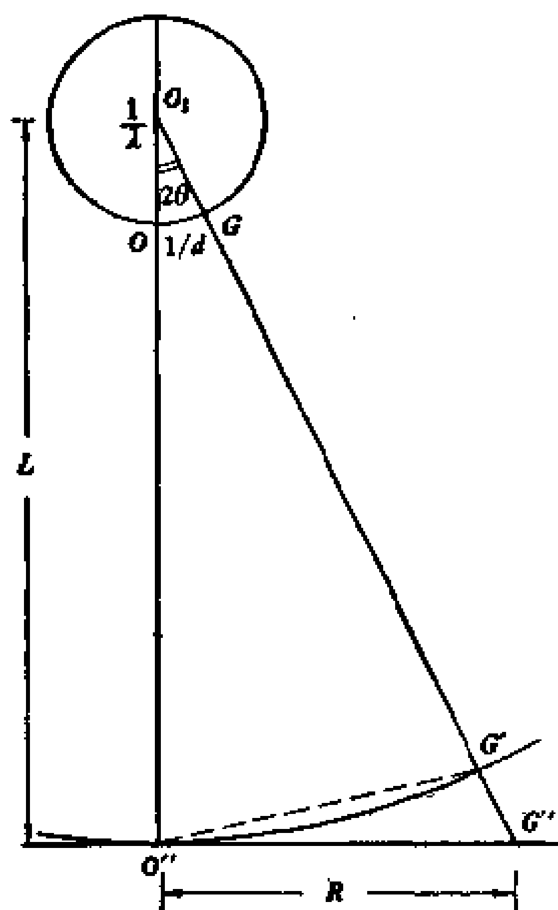


图 3.9 电子衍射的基本几何构图

射束.

如果在图 3.7 的下方垂直于电子束入射方向放一张底片,就可以在 O_1O 方向记录一个透射斑点 O''(中心斑点),在 O_1G 方向记录一个衍射斑点 G'',如图 3.9 所示. 图上 O_1O'' 的距离 L,在电子衍射仪中是样品到底片的距离,在电子显微镜中是一等效长度. 在电子衍射图中,中心斑点到衍射斑点的距离是 R. 因为 $\triangle O_1OG \sim \triangle O_1O''G'$,所以 $1/\lambda:L=1/d:O''G'$, 即 $L\lambda=d\cdot O''G'$. 注意到

$$O''G''=L\,\mathrm{tg}\,2\theta,\quad O''G'=2L\sin\theta,$$

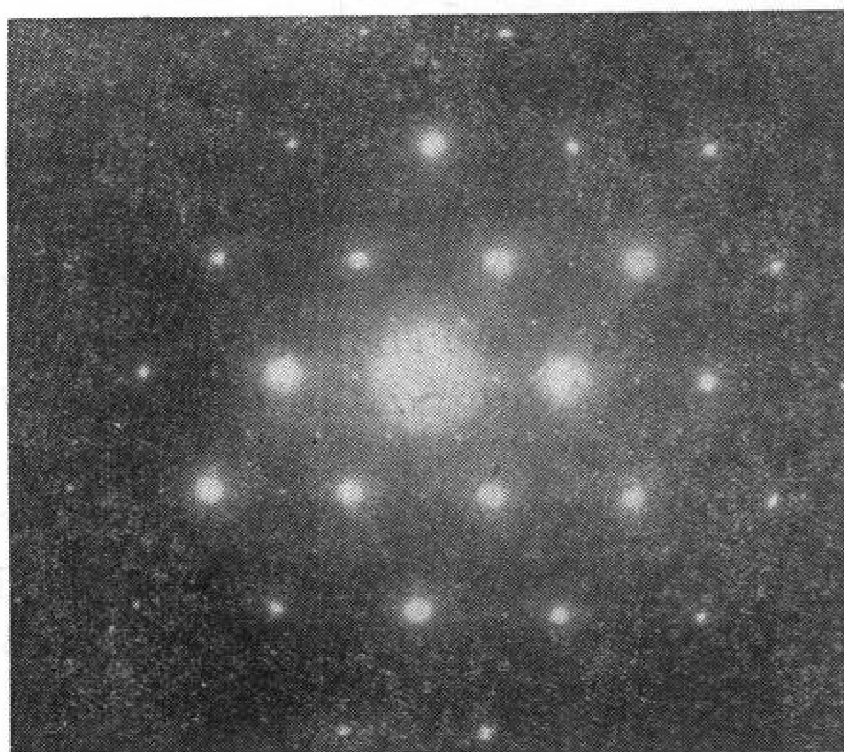
对于电子衍射来说,电子波长很短,衍射角 θ 一般小于 3°,近似式 $\mathrm{tg}\,\theta\approx\theta$, $\sin\theta\approx\theta$ 是适用的,所以 G' 与 G'' 点很靠近. 用 $O''G''$ 代替 $O''G'$ 就得出

$$Rd=L\lambda, \tag{3.27}$$

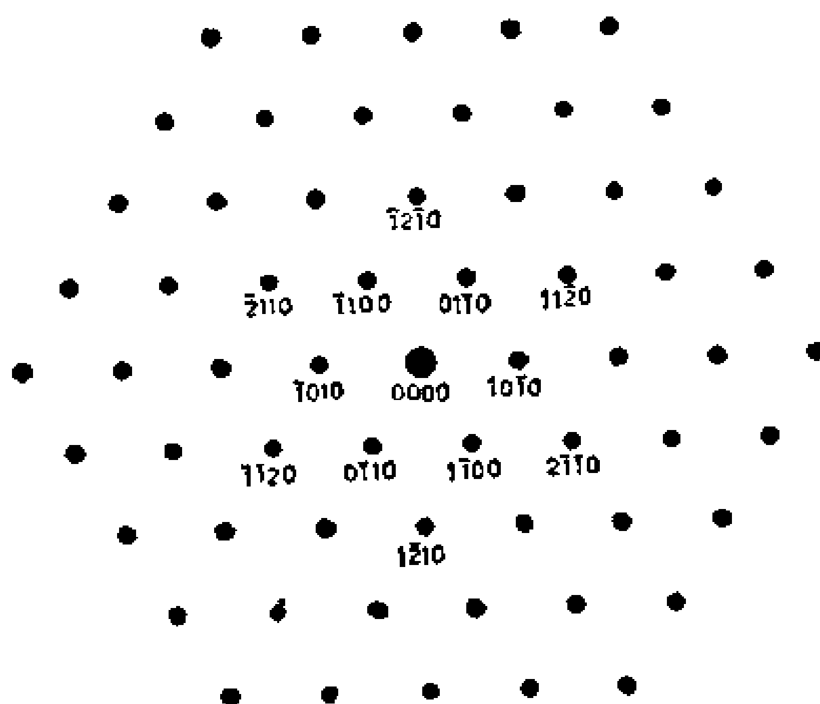
这就是电子衍射几何分析的基本关系式. L,λ 的数值由衍射试验条件确定, $L\lambda$ 叫做衍射常数, 它的测定方法见 4.2.4 节.

从图 3.9 可以看出,点 G'' 可以看作是点 G 从 O_1 的投影,R 是 $1/d$ 的投影长度. 换句话说,电子衍射图是一个二维倒易点阵的投影, 它代表倒易点阵的二维截面. 由于 $R=L\lambda/d$, 所以电子衍射图是一个放大了的二维倒易点阵,衍射常数 $L\lambda$ 是其放大倍数. 图 3.10 a 是 Ni_3Ti 单晶的电子衍射图,图 3.10 b 是其$(001)^*$倒易面上的倒易点列,显然二者是完全相似的. 两者对比,就可以标定所有衍射斑点的指数,还可以从各个衍射斑点的 R 根据(3.27)式求出相应的 (hkl) 点阵平面的 d 值. 由此可见,倒易点阵概念对于解释电子衍射图是很有力的工具.

应当指出,$Rd=L\lambda$ 是在 $\mathrm{tg}\,2\theta\approx2\sin\theta\approx2\theta$, 即 $O''G''=O''G'$ 的假设下导出的. 例如银的点阵常数 $a=4.05$ 埃,银



a　Ni_3Ti 单晶[001]晶带电子衍射图



b　Ni_3Ti (001)*倒易面上倒易点列

图 3.10

的(200),(400),(600)面衍射角分别为0°42′, 1°24′, 2°1′. 这些结果说明电子波在晶体中的衍射角很小，上面的假设前提是适当的. 不过从图3.9仍然可以直观看出，随着衍射角 θ 的增大，$O''G''$ 与 $O''G'$ 的差也将增大，R 的实测值比真值要长一些. 为保证实测的 R 接近真值，就应使底片上径向的 $L\lambda$ 不再保持常数，而是离中心远，$L\lambda$ 变大. 较精确的关系式是

$$Rd = L\lambda\left(1 + \frac{3}{8}\frac{R^2}{L^2}\right). \quad (3.28)$$

当 $L=40$ 厘米，$R=2.5$ 厘米时，(3.28)式括号中的修正项仅为0.15%，在日常工作中这是可以忽略的. 尽管如是，我们还要明确指出，反射球面不是一个平面，G'' 点并不与 G' 点相重，这在分析电子衍射图的细节时是重要的，如5.2.3节中讨论的高阶劳厄带中的衍射斑点.

图 3.11 倒易阵点拉长情况下的反射球构图

3.6.2 干涉函数

上述讨论指出，只有当入射电子束与点阵平面的夹角 θ 正好满足布喇格方程时，才产生衍射束，偏离这一方向，衍射束的强度为零. 在相应的倒易点阵-反射球构图中，倒易阵点应严格与反射球面相截，而倒易阵点则是数学意义的点. 实际则不是这样，一则真实晶体的大小都是有限的，二则晶体内

部还会有各式各样的晶体缺陷，因此衍射束的强度分布有一定的角范围，相应的倒易阵点也有一定的大小和几何形状。这样，即使倒易阵点的中心不落在反射球面上，布喇格方程不严格成立，也能产生衍射。图 3.11 中薄晶的倒易阵点沿薄晶的法线方向拉长与反射球面相截，产生衍射束 $\mathbf{k}'$。在这种情况下，衍射矢量 $\mathbf{K}\neq\mathbf{r}^*$，而有

$$\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{r}^*+\mathbf{s}. \tag{3.29}$$

$\mathbf{s}$ 一般称为偏离矢量或偏离参量，它表示倒易阵点偏离反射球面的程度，也反映衍射束偏离布喇格衍射角 2θ 的程度。

假设晶体在 $\mathbf{a}$ 方向有 M_1 个单胞，在 $\mathbf{b}$ 方向有 M_2 个单胞，在 $\mathbf{c}$ 方向有 M_3 个单胞，晶体对电子的衍射公式(3.23)改写为

$$A\propto F\sum_{u=0}^{M_1-1}\sum_{v=0}^{M_2-1}\sum_{w=0}^{M_3-1}\exp[2\pi i(\mathbf{r}^*+\mathbf{s})\cdot(u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c})]$$

$$=F\sum_{u=0}^{M_1-1}\sum_{v=0}^{M_2-1}\sum_{w=0}^{M_3-1}\exp[2\pi i(s_1u+s_2v+s_3w)], \tag{3.29a}$$

式中 $\mathbf{s}=s_1\mathbf{a}^*+s_2\mathbf{b}^*+s_3\mathbf{c}^*$。令

$$G(s_1,s_2,s_3)=G_1(s_1)G_2(s_2)G_3(s_3)$$

$$=\sum_{u=0}^{M_1-1}\exp(2\pi is_1u)\sum_{v=0}^{M_2-1}\exp(2\pi is_2v)\sum_{w=0}^{M_3-1}\exp(2\pi is_3w), \tag{3.30}$$

$G_i(i=1,2,3)$ 是几何级数之和。求和后得

$$|G(s_1,s_2,s_3)|^2=\frac{\sin^2\pi M_1s_1}{\sin^2\pi s_1}\cdot\frac{\sin^2\pi M_2s_2}{\sin^2\pi s_2}\cdot\frac{\sin^2\pi M_3s_3}{\sin^2\pi s_3}. \tag{3.31}$$

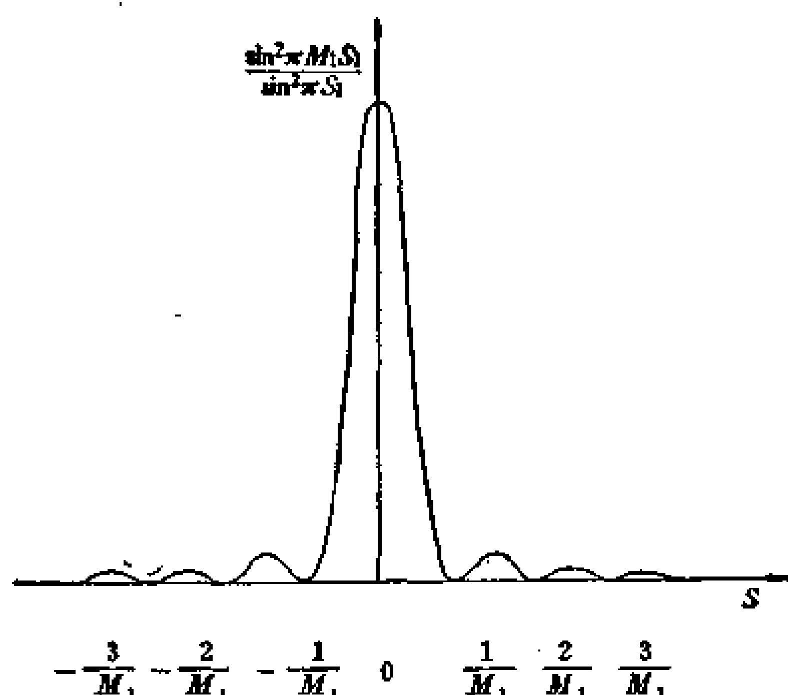


图 3.12 干涉函数$|G_1(s_1)|^2$

$|G(s_1,s_2,s_3)|^2$称为干涉函数，它代表晶体的形状和大小对衍射强度分布的影响。图3.12是$|G_1(s_1)|^2$的图形，表示干涉函数及衍射强度随衍射条件（偏离严格布喇格角的程度）以及参加衍射的单胞数目的变化。在$s_1=0$处，所有单胞的散射波有相同的周相，一如衍射方程所规定的情况，在倒易阵点中心处干涉函数有极大值。在$s_1=\frac{1}{M_1}$处，衍射强度下降为零。如果薄晶的厚度方向与a平行，主极大值两边的零点规定了薄晶对电子相干散射的范围。倒易阵点不再是在$s_1=0$处的一个几何学的点，而是拉长到$\frac{2}{M_1}$的一个倒易杆，如图3.11所示。显然，晶体愈薄，参加相干散射的单胞数目愈少，倒易阵点延伸愈长，相干散射区愈宽。这与光栅对可见光的衍射一样，光栅的条数越少，衍射谱线越宽。

以上讨论的是单胞的一维排列对干涉函数及衍射强度分

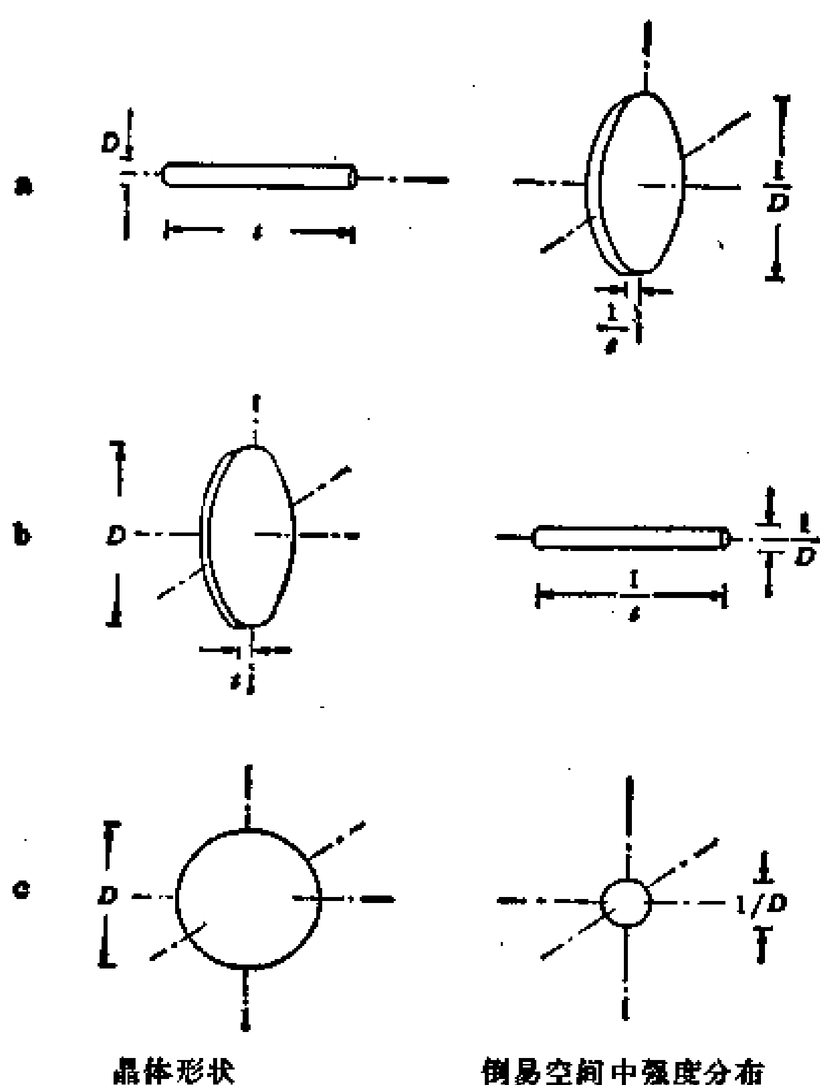


图 3.13　晶体形状对倒易阵点强度分布的影响
a. 针状晶体；
b. 薄片状晶体；
c. 球状晶体

布的影响. 在单胞的三维排列情况下，倒易点在三个轴向展宽的程度分别是$\frac{2}{M_1a}$，$\frac{2}{M_2b}$，$\frac{2}{M_3c}$. 正空间内晶体的体积比例于 $M_1M_2M_3$，倒易空间内倒易阵点的体积比例于 $(M_1M_2M_3)^{-1}$，两者互成反比. 只有在晶体是无穷厚的情况下，倒易阵点才是一个数学点. 对于有限大小的晶体，其倒易阵点宽化的情况有如图 3.13 所示. 如晶体是一个一维拉长

的晶须，其倒易阵点在与此晶须正交平面内延展成一个二维的倒易片。如晶体是一个二维的晶片，倒易阵点在此晶片的法线方向拉长成一个一维的倒易杆。如晶片的厚度是t，倒易杆的长度本应为$2/t$（见图3.13 b），但由于衍射强度急速下降，因此可以认为有效的倒易杆长度仅为$1/t$（见图3.13）。对于一个有限大小的三维晶体，其倒易阵点也有一定大小。不仅晶体的形状，而且晶体畸变和晶体缺陷，都会使原来是数学点的倒易阵点或者部分，或者全部变成一个个的平面、直线或各种形状的体积，有时会在强度特高的倒易阵点附近出现强度较低的异常散射区域，它们都可以在电子衍射图上反映出来。

3.6.3 系统消光

衍射方程(3.24)以及布喇格方程(3.25)和劳厄方程(3.26)规定了晶体中产生衍射的条件和几何关系，在电子衍射的情况下，电子衍射图相当于一个二维倒易点阵平面的投影，每一个衍射斑点与一个倒易阵点相对应。但这仅是产生衍射的必要条件，还不充分，衍射束是否会出现以及衍射束的强弱还要由结构因数的计算才能得出。换句话说，对于一个倒易阵点，我们不仅要考察它是否与反射球面相截，还要计算相应的结构因数。如果以结构因数$F(hkl)$作为hkl倒易阵点的权重，用倒易点阵分析电子衍射问题，不仅有几何光学的意义，还会有衍射光学的作用。

在2.4节讨论非初基点阵的倒易点阵类型时，我们用指数变换的规律说明，由于选了有心的点阵，有些倒易阵点的指数系统地不出现。例如在体心点阵中，$h+k+l\neq 2n$的hkl倒易阵点本来在初基点阵中就不存在，这些指数当然也不会出

现。显然，在具有体心点阵的晶体中，$h+k+l\neq 2n$ 的 hkl 衍射就不可能出现。这种系统的消光也可以从结构因数的计算得出，在满足衍射方程 $\mathbf{K}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{r}^*$ 的前提下，单胞的结构因数计算公式(3.22)可写为

$$F(hkl)=\sum_i f_i \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{X}_i)$$

$$=\sum_i f_i \exp[2\pi i(hx_i+ky_i+lz_i)], \quad (3.32)$$

$\mathbf{X}_i$ 的坐标 x,y,z 一般不是整数。体心点阵中有两个阵点，坐标分别为 $0,0,0$；$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$，代入(3.32)式得

$$F(hkl)=f\{1+\exp[\pi i(h+k+l)]\}, \quad (3.33)$$

其中 f 是一个阵点所代表的物质的散射因数。当 $h+k+l=2n$，$F=2f$；而当 $h+k+l\neq 2n$，$F=0$。在其它有心点阵中，倒易阵点指数不出现的规律已列于表 2.5 中，这些消光规律也可由结构因数的计算得出。这种由于选了非初基点阵而引起的系统消光一般称为点阵消光。

除点阵消光外，若晶体结构中有微观对称元素存在，由于这种附加的平移的作用，也会产生系统消光。下面我们还是从指数变换及结构因数两方面说明由滑移反映平面及螺旋轴引起的系统消光。

首先讨论 a,b,c 滑移反映平面引起的消光。以(100)取向的 b 滑移面为例，对称面是(100)，滑移矢量是$\mathbf{b}/2$(图3.14a)。若铅直投影在 (100) 面上，就会使 $\mathbf{b}$ 方向的平移矢量减半。换句话说，对于 $\mathbf{a}=0$，则有 $\mathbf{b}=2\mathbf{b}'$，$\mathbf{c}=\mathbf{c}'$ (图 3.14 b)。从基矢变换矩阵 (000/020/001) 得出的 $0kl$ 指数出现的规律是 $k=2n$。显然，这仅适用于 $h=0$ 的 $0kl$ 指数，因为只有投影在(100)面上才有这种点阵平移减半的现象。从结构因数的

角度来看，两个等效点的坐标分别是 x,y,z；$-x,y+\frac{1}{2},z$。代入(3.32)式得

$$F(hkl)=f\exp[2\pi i(hx+ky+lz)]+f\exp\left[2\pi i\left(-hx+ky+\frac{k}{2}+lz\right)\right],$$

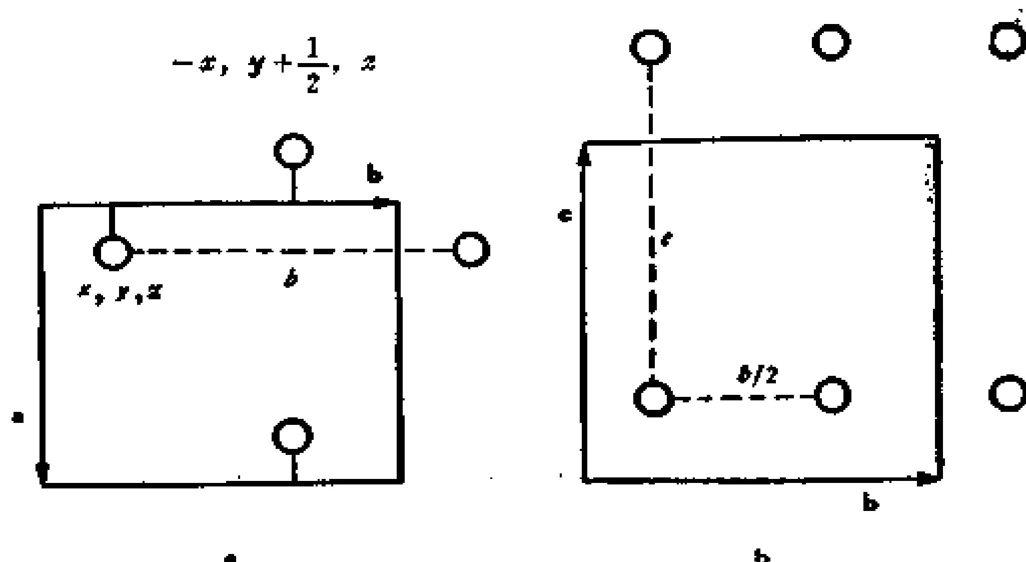


图 3.14 (100)滑移反映(b/2)及投影

如果指数 h 不为零，将不会有任何有规律的消光出现。但当 $h=0$，上式简化为

$$F(0kl)=f[1+\exp(\pi ik)]\exp[2\pi i(ky+lz)].$$

当 $k=2n$，$F\neq0$，而当 $k\neq2n$，$F=0$。因此在 $0kl$ 衍射中，k 为奇数的衍射都消光。同理，对称面仍然是(100)，但滑移矢量是 c/2 的 c 滑移反映平面，消光规律是 $0kl$ 衍射中 l 为奇数的衍射都不出现(见表 3.2)。

图 3.15 是面对角线滑移反映 n 在(100)面上的投影图，滑移矢量是 b/2+c/2，有如 c 心矩形点阵一样。对于 a=0，则有 b=b′+c′，c=−b′+c′。因此 $0kl$ 指数出现的规律是

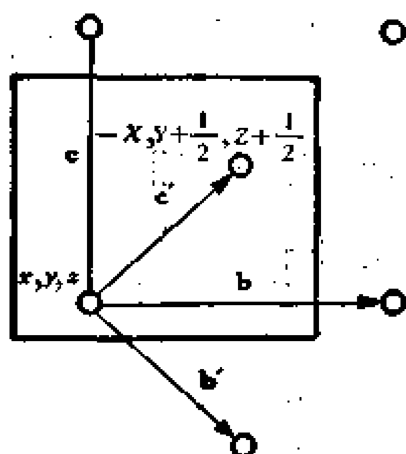


图 3.15 面对角线滑移反映 n 在(100)面上的投影

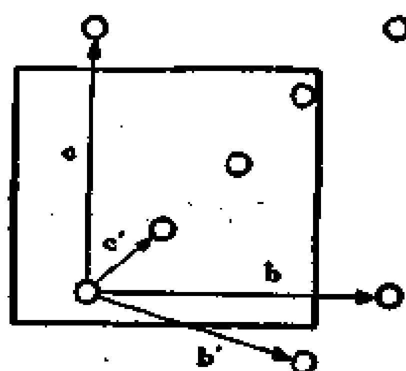


图 3.16 金刚石滑移反映 d 在(100)面上的投影

$k+l=2n$。从结构因数来看，两个等效点的坐标分别是 x, y, z；$-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$。代入(3.32)式，对于 $h=0$ 的 $0kl$ 则有

$$F(0kl)=f\{1+\exp[\pi i(k+l)]\}\exp[2\pi i(ky+lz)].$$

当 $k+l\neq 2n$ 时，$F=0$，因此只有 $k+l=2n$ 的 $0kl$ 衍射出现。

图 3.16 是金刚石滑移反映 d 在(100)面上的投影图，平移矢量是 $\mathbf{b}/4+\mathbf{c}/4$。对于 $\mathbf{a}=0$，则有 $\mathbf{b}=\mathbf{b}'+\mathbf{c}'$，$\mathbf{c}=-\mathbf{b}'+3\mathbf{c}'$。$0kl$ 指数出现的规律是 $k+l=4n$(见表 3.2)。结构因数的计算一如上述，故从略。

除(100)面外，还有(010)，(001)，(110)滑移反映平面，消光规律列于表 3.2 中。

螺旋轴除了旋转分量外还有轴向的平移分量，如[100]点阵方向的 2_1 螺旋轴的平移矢量是 $\mathbf{a}/2$。若投影在这个轴上，则有如点阵矢量 $\mathbf{a}$ 减半一样。这就会使 $h00$ 阵点指数中只有 $h=2n$ 的指数才出现，详见表 3.2。

表 3.2 列举了各种包含平移的对称元素对倒易阵点指数

表 3.2 系统消光与对称元素间的关系

衍射	不消光的条件 (n=整数)	消 光 的 解 释	对称元素符号
hkl	$h+k+l=2n$	体心点阵	I
	$h+k=2n$	C心点阵	C
	$h+l=2n$	B心点阵	B
	$k+l=2n$	A心点阵	A
	$\left\{\begin{array}{l}h+k=2n\\h+l=2n\\k+l=2n\end{array}\right\}$ 或 h,k,l，全奇或全偶	面心点阵	F
	$-h+k+l=3n$	菱面体点阵用六角坐标系指数	R
	$h+k+l=3n$	六角点阵用菱面体坐标系指数	C
$0kl$	$k=2n$	(100) 滑移面，滑移分量$\frac{b}{2}$	$b(P,B,C)$
	$l=2n$	(100) 滑移面，滑移分量$\frac{c}{2}$	$c(P,C,I)$
	$k+l=2n$	(100) 滑移面，滑移分量$\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$	$n(P)$
	$k+l=4n$	(100) 滑移面，滑移分量$\frac{b}{4}\pm\frac{c}{4}$	$d(F)$
$h0l$	$h=2n$	(010) 滑移面，滑移分量$\frac{a}{2}$	$a(P,A,I)$
	$l=2n$	(010) 滑移面，滑移分量$\frac{c}{2}$	$c(P,A,C)$
	$h+l=2n$	(010) 滑移面，滑移分量$\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$	$n(P)$
	$h+l=4n$	(010) 滑移面，滑移分量$\frac{c}{4}\pm\frac{a}{4}$	$d(F)$
$hk0$	$h=2n$	(001) 滑移面，滑移分量$\frac{a}{2}$	$a(P,B,I)$
	$k=2n$	(001) 滑移面，滑移分量$\frac{b}{2}$	$b(P,A,B)$
	$h+k=2n$	(001) 滑移面，滑移分量$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$	$n(P)$
	$h+k=4n$	(001) 滑移面，滑移分量$\frac{a}{4}\pm\frac{b}{4}$	$d(F)$

续表 3.2

衍射	不消光的条件 (n=整数)	消 光 的 解 释	对称元素符号
hhl	$l=2n$	(110) 滑移面,滑移分量$\frac{c}{2}$	$c(P,C,F)$
	$h=2n$	(110) 滑移面,滑移分量$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$	$b(C)$
	$h+l=2n$	(110) 滑移面,滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}+\frac{c}{4}$	$n(C)$
	$2h+l=4n$	(110) 滑移面,滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}+\frac{c}{4}$	$d(I)$
$h00$	$h=2n$	(100) 螺旋轴，滑移分量$\frac{a}{2}$	$2_1,4_2$
	$h=4n$	(100) 螺旋轴，滑移分量$\frac{a}{4}$	$4_1,4_3$
$0k0$	$k=2n$	[010] 螺旋轴，滑移分量$\frac{b}{2}$	$2_1,4_2$
	$k=4n$	[010] 螺旋轴，滑移分量$\frac{b}{4}$	$4_1,4_3$
$00l$	$l=2n$	[001] 螺旋轴，滑移分量$\frac{c}{2}$	$2_1,4_2,6_3$
	$l=3n$	[001] 螺旋轴，滑移分量$\frac{c}{3}$	$3_1,3_2,6_2,6_4$
	$l=4n$	[001] 螺旋轴，滑移分量$\frac{c}{4}$	$4_1,4_3$
	$l=6n$	[001] 螺旋轴，滑移分量$\frac{c}{6}$	$6_1,6_5$
$hh0$	$h=2n$	[110] 螺旋轴，滑移分量$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$	2_1

或衍射的出现与否施加的限制。显然，非初基点阵引起的消光最普遍，不但有半数以上的衍射不出现，它们的指数分散在整个倒易空间中。滑移反映会使 hkl 中有一个指数为 0 及 hhl中的一些衍射存在较普遍的消光，这相当于倒易点阵坐标平面或$(1\bar{1}0)^*$柱面上的一些指数不出现.螺旋轴则只会使$h00$及 $hh0$ 等衍射中的一些衍射消光，这相当于倒易点阵坐标轴

及 $hh0$ 点列上的一些指数不出现.

分析倒易阵点指数不出现的规律或衍射的系统消光规律,主要目的是确定晶体的点阵类型及滑移反映、螺旋轴等对称元素,以便进一步确定所属的空间群,这是电子衍射(当然还有X射线及中子衍射)结构分析中的一个重要步骤. 1.3.3节中讨论的尿素晶体的空间群是 $P\bar{4}2_1m$,它的简单点阵(P)和 2_1 螺旋轴就是通过这种分析确定的. 图 1.34 下边给出的衍射出现的条件与表 3.2 中所列的消光规律是一致的.

参 考 文 献

A. 有关电子衍射的专著

[1] M. V. Laue: Materiewellen und ihre Interferenzen (1944).

[2] G. P. Thomson, W. Cochrane: Theory and Practice of Electron Diffraction (1953).

[3] Z. G. Pinsker: Electron Diffraction (1953).

[4] H. Raether: Elektroneninteferenzen, 载于 S. Flügge, Handbuch der Physik, Band. 32, 443 (1957).

[5] B. K. Vainshtein: Structural Analysis by Electron Diffraction (1964).

[6] B. B. Zvyagin: Electron Diffraction Analysis of Clay Mineral Structures (1967).

[7] A. Amelinckx et al. ed.: Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science (1970).

[8] T. B. Rymer: Electron Diffraction (1970).

[9] K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown: Interpretation of Electron Diffraction Patterns (1971).

[10] J. A. Gard ed.: The Electron Optical Investigation of Clays (1971).

[11] B. E. P. Beeston: An Introduction to Electron Diffraction, 载于 A. M. Glauert, Practical Methods in Electron Microscopy, Vol. 1 (1972).

[12] 桶谷繁雄: 電子線回折 による 金属炭化物 の 研究 (1971).

[13] Л. М. Утевский: Дифракционная Электроная Микроскопия в Металловедении (1973).

[14] L. Lafourcade, J. A. Saja: Diffraction des Electrons: Methodes Practiques d'Interpretation des Diagrammes (1973).

[15] J. M. Cowley: Diffraction Physics (1973).

[16] J. M. Edington: Electron Diffraction in the Electron Microscope (1975).
[17] J. M. Cowley: Electron Microdiffraction, Advances in Electronics And Electron Physics (Editor L. Marton), Vol. 46 (1978).
[18] Institute of Physics: Electron Diffraction 1927—1977(1978).

B. 有关透射电镜(包括电子衍射)的专著

[1] G. Thomas: Transmission Electron Microscopy of Metals (1962).
[2] R. D. Heidenreich: Fundamentals of Transmission Electron Microscopy (1964).
[3] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals (1965).
[4] U.Valdrè: Electron Microscopy in Material Science (1971).
[5] M. H. Loretto, R. E. Smallman: Defects Analysis in Electron Microscopy (1975).
[6] P. J. Grundy, G. A. Jones: Electron Microscopy in The Study of Materials (1976).
[7] U. Valdrè, E. Ruedl: Electron Microscopy in Material Science (1976).
[8] H.-R. Wenke: Electron Microscopy in Mineralogy (1976).
[9] J.R. Fryer: The Chemical Application of Transmission Electron Microscopy (1979).
[10] J.J. Hren, J. I. Goldstein, D. C. Joy ed.: Introduction to Analytical Electron Microscopy (1979).
[11] R. H. Geiss ed.: Analytical Electron Microscopy 1981(1981).

C. 试样制备方法

[1] L. Reimer: Elektronenmikropische Untersuchungs und Präparations Methoden (1959).
[2] D. H. Kay ed.: Techniques for Electron Microscopy (1965).
[3] I. S. Brammer, M. A. B. Dewey: Specimen Preparation for Electron Microscopy (1966).
[4] P. J. Goodhew: Specimen Preparation in Material Science, 载于 A. M. Glauert, Practical Methods in Electron Microscopy, Vol. 1 (1972).
[5] J. L. McCall, W. M. Mueller: Metallographic Specimen Preparation for Optical and Electron Microscopy (1975).

第四章　电子衍射实验方法

4.1 引　　言

电子衍射仪的结构比较简单，图 4.1 是其示意图．由热阴极发射出的电子束，经聚焦杯(又称栅帽，电位较阴极负几十到几百伏)的静电聚焦作用后，穿过阳极光阑孔，再经一个或两个磁透镜聚焦，投射到荧光屏或感光底板上．试样放置在磁透镜与荧光屏之间，距磁透镜较近，距荧光屏的距离 L 一般称为镜筒长度或衍射距离．在荧光屏上除了观察到中央的透射斑点外，还可以在其周围观察到一系列衍射斑点．图 4.1 中圆圈内是其放大了的示意图，焦斑的半径是 r．显然，电子束的焦斑越小，电子衍射仪的分辨率越高．镜筒长度 L 越大，分辨率也越

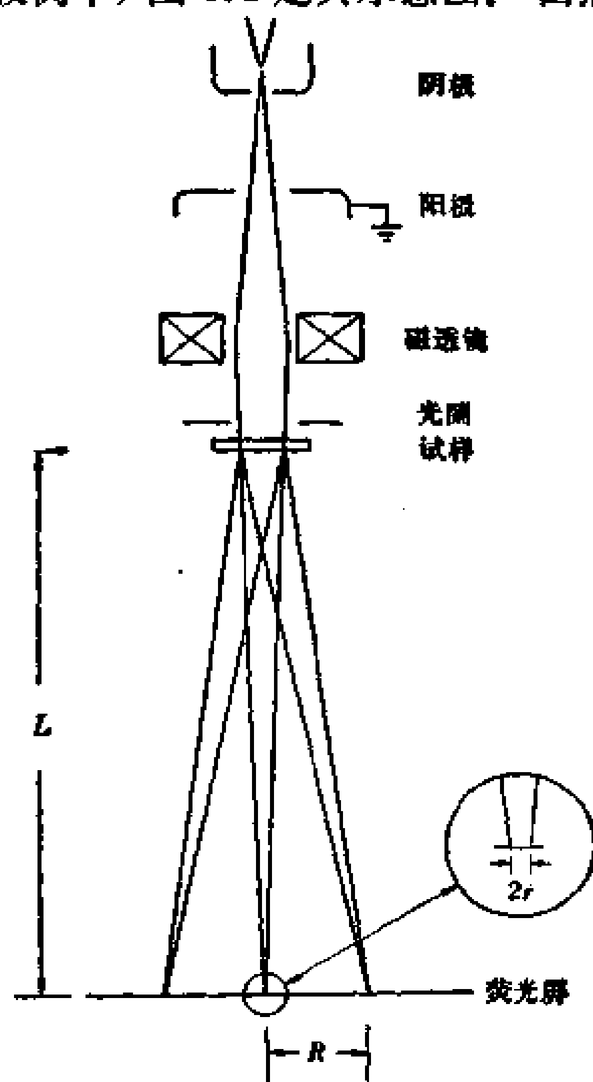


图 4.1　电子衍射仪的示意图

高；此外，衍射束的分散程度(由衍射斑点至中心透射斑点的距离 R 表示)也越大。定义分辨指数 η 为

$$\eta=\frac{r}{L} \tag{4.1}$$

分辨指数越小，电子衍射仪的分辨率越高。为了提高分辨率和分散率，可以增大镜筒长度。但这是有限度的，在一般情况下，镜筒长度不大于500—1000毫米。超过这个长度，操作就不方便了。提高分辨率的另一个措施是使用双聚光镜，以缩小焦斑。

五十年代以来，电子显微镜的发展很快。电子显微镜中除了有双聚光镜的照明系统外，还有由三个以上透镜组成的成象系统。我们可以利用这些透镜使电子束进一步聚焦(如 $r<0.1$ 微米)，从而得到高分辨衍射；也可以用透镜的放大作用来增大镜筒的有效长度(如 $L>5$ 米)，从而得到高分散率衍射(又称为小角度衍射)。此外，还可以用中间镜与物镜配合进行选区衍射(又称微区衍射)，把电子衍射图与电子显微象对照进行分析。这种微区电子衍射方法在物相分析及金属薄膜的衍衬分析中用途很广，也有很大的优越性。因此，除了一些特殊用途外，电子衍射仪已逐渐为电子显微镜所代替。

本章重点介绍使用电子显微镜进行选区衍射的原理及实验方法(4.2节)，并简略涉及高分辨率衍射(4.3节)，高分散率衍射(4.4节)及扫描电子衍射(4.5节)。最后两节叙述试样倾转装置(4.6节)及试样制备方法(4.7节)。

4.2 选区衍射

4.2.1 阿贝显微镜成象原理

阿贝光学显微镜衍射成象原理清晰地说明透镜的成象作用，这在电子显微镜中有更重要和现实的意义。因为如果待观察的物是一个晶体，我们不但可以得到物的放大了的电子

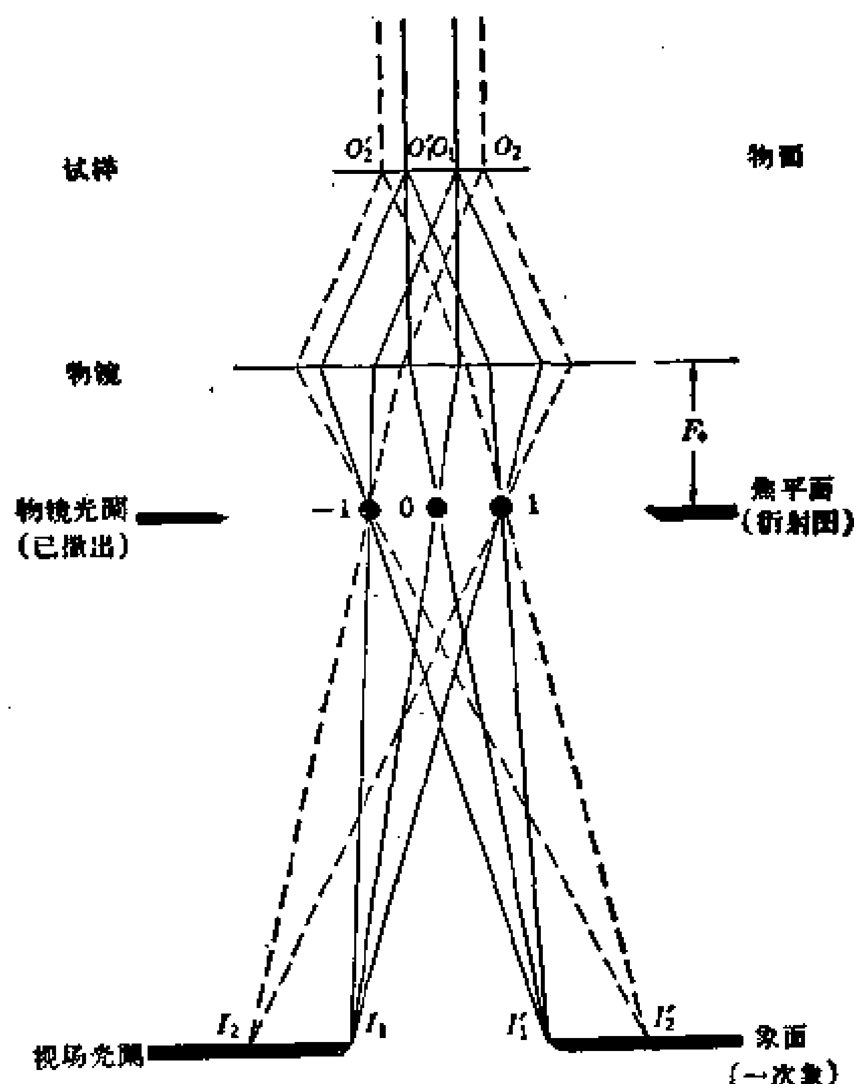


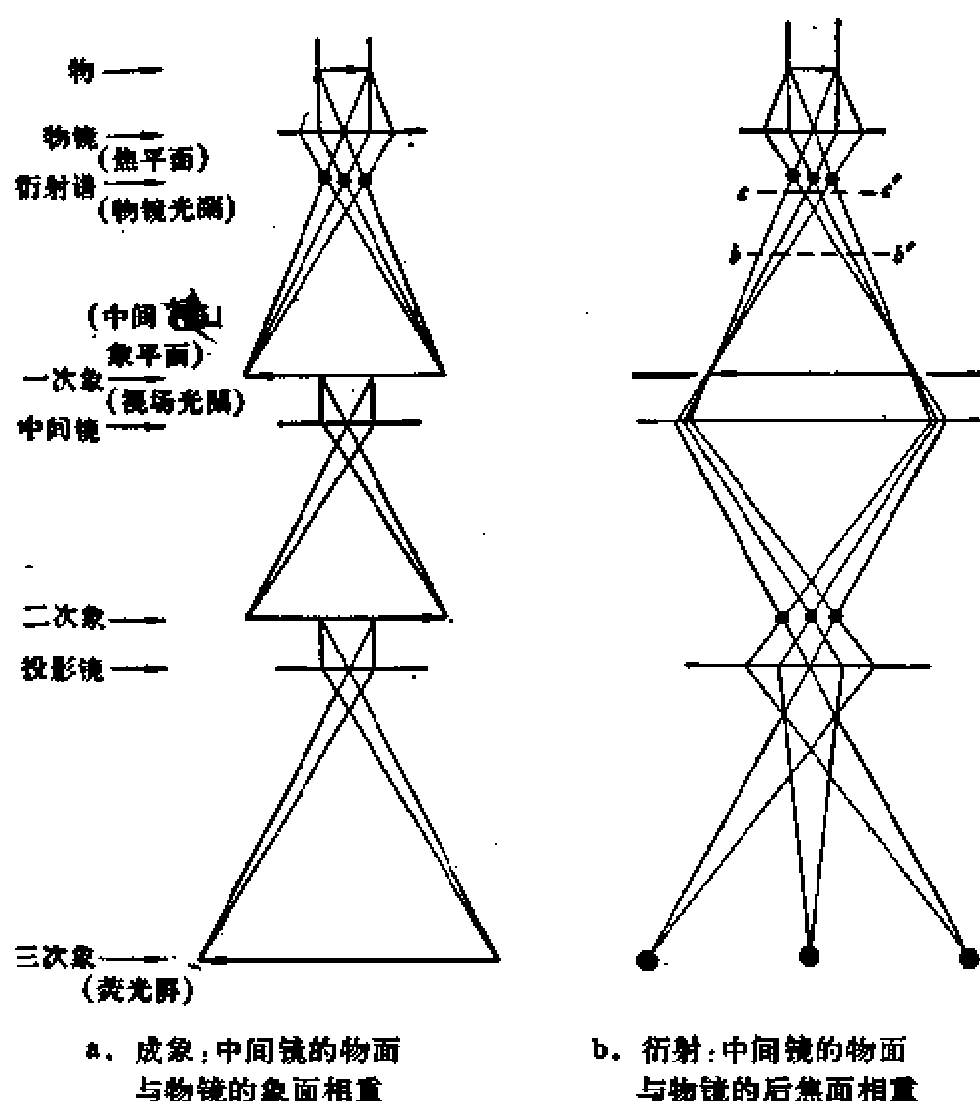
图 4.2 阿贝成象原理与选区衍射。从试样上 O_1O_1' 区内发射出的成象电子束(实线)能通过视场光阑，而从 O_2，O_2' 发射出的成象电子束(虚线)被视场光阑挡住

象，还可以在物镜的后焦面处得到这个晶体的电子衍射谱(图4.2)。

根据阿贝衍射成象理论，当一平行光束照射到一光栅上，除了透射束(即零级衍射束)外，还会产生各级衍射束，经过透镜的聚焦作用，在其后焦面上产生衍射振幅的极大值，即图4.2中的…－1，0，1…各级衍射谱。每一个振幅极大值都可以看作是次级振动中心，由这里发出的次级波在象平面上相干成象。例如图4.2中的象点I_1，I_1'就是物点O_1，O_1'的象。换句话说，透镜的成象作用可以分为两个过程：第一个过程是平行光束遭到物的散射作用而分裂成为各级衍射谱，即由物变换到衍射谱的过程；第二个过程是各级衍射谱经过干涉重新在象平面上会聚成诸象点，即由衍射谱重新变换到物(象是放大了的物)的过程。这个原理完全适用于电子显微镜的物镜成象作用，晶体对于电子束就是一个三维光栅。

在电子显微镜中，物镜产生的一次放大象还要经过中间镜和投影镜的放大作用而在荧光屏得到三次放大象(图4.3 a)。中间镜的物面与物镜的象面相重，而投影镜的物面又与中间镜的象面相重。这样，中间镜把物镜产生的放大象投射到投影镜的物面上，再由投影镜把它投射到荧光屏上。既然在物镜的后焦面上有衍射振幅的极大值，就可以通过减弱中间镜电流增大物距，使中间镜的物面不再与物镜的象面相重，而与物镜后焦面相重。这样就可以把物镜产生的衍射谱投射到投影镜的物面上，再由投影镜把它投射到荧光屏上，从而得到两次放大了的电子衍射图(图4.3 b)。由此可见，只要改变中间镜电流，电子显微镜就可以作为一个高分辨率的电子衍射仪使用。

早在1936年，阿贝衍射成象原理就在电子显微镜中得到证实。图4.4 a是一个$NiCl_2 \cdot 2H_2O$薄晶的电子显微象，图

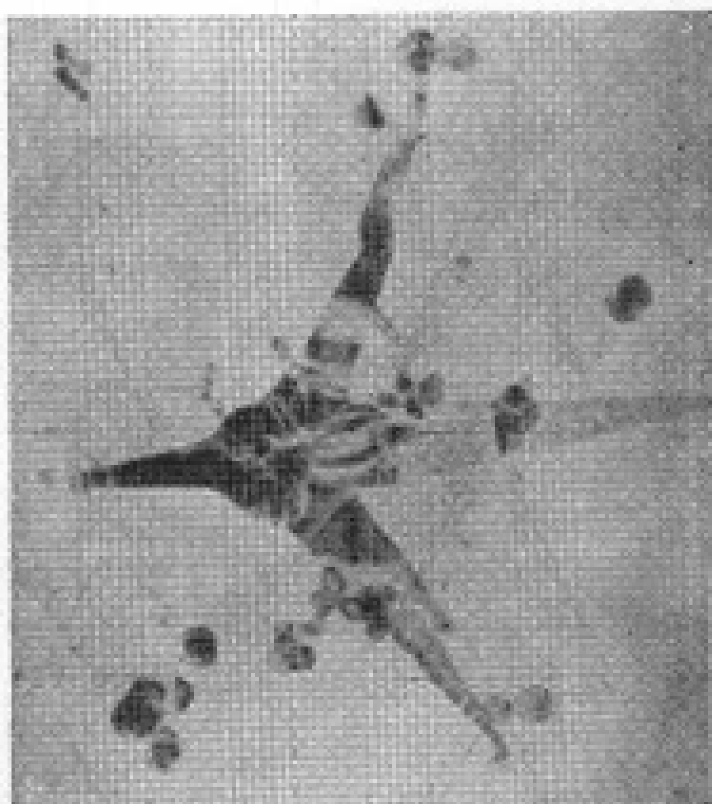


a. 成象：中间镜的物面与物镜的象面相重

b. 衍射：中间镜的物面与物镜的后焦面相重

图 4.3 三级成象系统

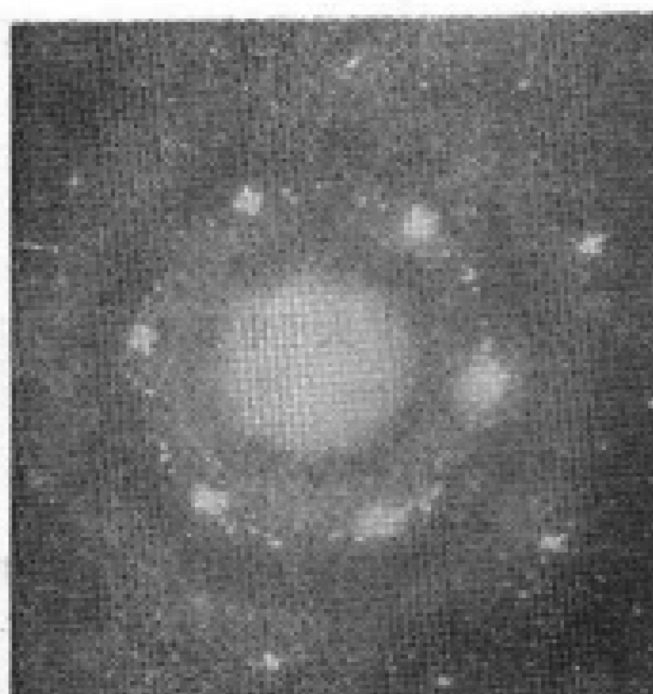
4.4d 是减弱中间镜电流使其物面与物镜的后焦面相重而得到的电子衍射图. 在连续减弱中间镜电流的过程中，中间镜的物面不断上移，图 4.4 b 及 4.4 c 就是在由象变换到衍射的过程中拍摄的照片，既有象的特征，又有衍射图的特征[1]. 图 4.4 c 属于中间镜物面与物镜后焦面相去不远的情况（图 4.3 b 中 cc′截面），可以看作是不聚焦的衍射图，每个衍射斑点都有与晶体外形相似的雏型. 图 4.4 b 属于中间镜物面与物镜后焦面相距较远的情况（图 4.3 b 中 bb' 截面），可以看



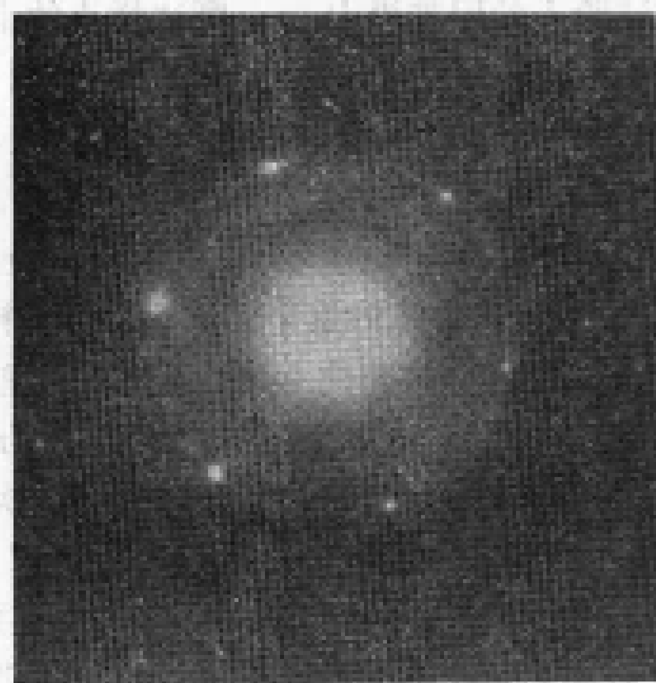
a



b



a



d

图 4.4 $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ 晶体的明场象(a)及选区电子衍射图(d)。当中间镜电流由衍射情况逐渐增大时，衍射斑点连续变成象，透射束变成明场象，每一个衍射束变成一个暗场象(b 及 c)[7]

作是不聚焦的多重象，但它们的配置已显示衍射图的六次对称分布的特征．实际上每一个小象就是一个衍射斑点蜕变而成的，中央是透射电子束的明场象，周围是六个衍射束的暗场象．这一系列从象变换到衍射图的照片不但清楚地阐明了阿贝衍射成象理论，并为在电子显微镜中进行各种电子衍射试验开辟了新的途径，显著地扩大了电子显微镜的用途．

4.2.2 衍射与选区的对应

为了在电子显微镜中选择成象的视场范围（也就是产生衍射的晶体范围），可以象在图 4.1 中所示的电子衍射仪那样，在试样上面放置一个光阑，只让电子束照射到待研究的视场内．如果需要选择的视场非常小，如其线性长度是微米的量级，这在试验上的困难极大．一则这样小的小孔光阑很难制备，也不容易准确的放置在待观察的视场周围；二则在很强的电子束照射下，光阑很快就会污染而不能再使用．因此视场光阑一般都是放在物镜的象平面处（图 4.2）．如物镜的放大倍率为 100 倍，为了选择直径为 1 微米的视场，光阑孔的直径应为 100 微米．在物镜的象平面放置一个这样的光阑，大于此的成象电子束就会被挡住（如图 4.2 中的虚线所示），不能进入中间镜，这就相当于在试样上选择直径为 1 微米的视场（图 4.2 中的 O_1O_1'）．换句话说，通过选择一次放大象的范围来限制成象或产生衍射的试样范围．

在电子显微镜中，视场光阑的大小一般是连续可调的，这样就可以方便地选择待研究的试样部分．由于选区很小，很容易得到单晶电子衍射图．选区衍射的特点是可以把晶体试样的象与衍射对照进行分析，从而得出有用的晶体学数据，例如微小沉淀相的结构、取向及惯态面，各种晶体缺陷的几何及

晶体学特征等。但是由于在拍摄电子显微象及衍射图时使用的中间镜电流不同，因此两者在中间镜磁场中的旋转角度不同，也就是象与衍射有一定的相对转动。我们可以用在外形上显示晶体几何特征的试样找出相对转角的指向和大小。例如将钼氧化从气相得到的 MoO_3 晶片的法线是〔010〕，长边是〔001〕。这样就可以在一张既拍摄有象又有电子衍射图的照片如图 4.5 中，比较象与衍射谱中〔001〕方向的夹角，从而得出相对的转角是 16°。

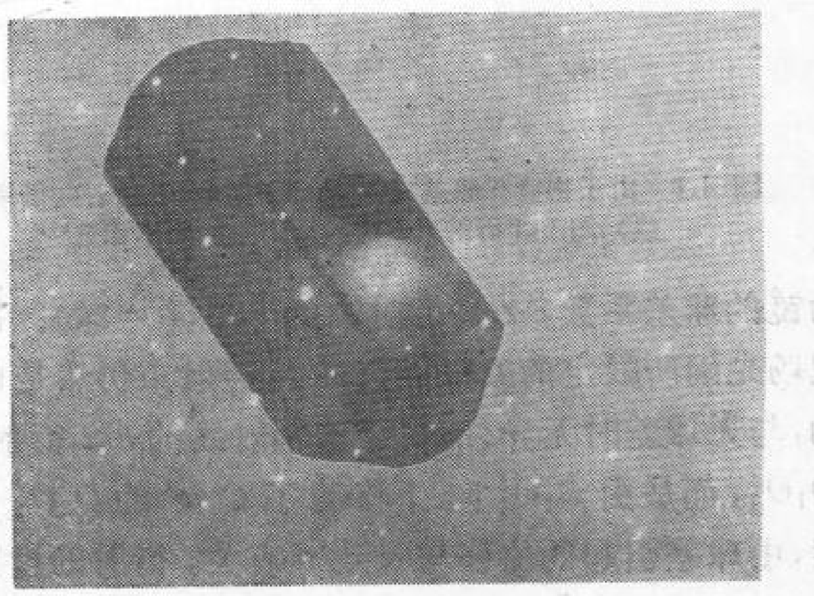


图 4.5 象与衍射的相对转角的测定

选区衍射又称微区衍射，这是由于选区一般都是很小的缘故。如电子显微象的放大倍率是一万倍，在荧光屏上一平方厘米的区域就相当于试样上一平方微米的选区。由于物镜有球差，于是就产生了选区的准确度问题，这也就是衍射与选区的对应问题。首先考虑物镜无球差的情况，图 4.6 中透射束 000 与衍射束 hkl 所产生的象均与视场光阑限定的象区相重。由于物镜总有球差，因此由傍轴射线 hkl 衍射所产生的象在图4.6中向下移动了 $M_0C_s\alpha^3$，M_0是物镜的放大倍率，C_s

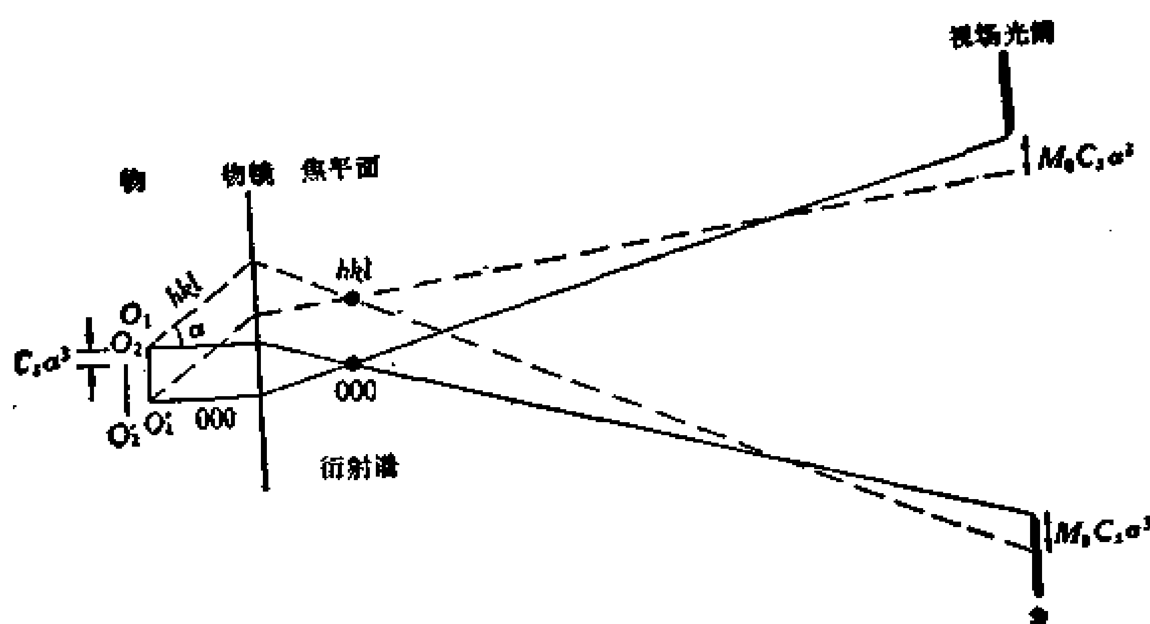


图 4.6 由于物镜有球差（Cs是球差系数），透射电子束（实线）与hkl衍射束（虚线）产生的象不相重[1]

是物镜的球差系数，α 是衍射锥的半角($\alpha=2\theta$)。换句话说，对视场光阑所限定的象区而言，000 透射束仍然是由 O_1O_1' 产生的，与无球差时无异。而属于傍轴射线的 hkl 衍射则不是来自 O_1O_1'，而是由 O_1O_1' 向下移动了 $C_s\alpha^3$ 的 O_2O_2' 产生的。显然，由球差引起的位移与 $\alpha=2\theta$ 有关，衍射的指数越高，位移也越显著。例如，当 $C_s=0.33$ 厘米，在 100 仟伏时($\alpha=2\theta$ 与加速电压有关)，铝的各级衍射所产生的位移是[2]：

hkl	111	222	333	444	555
$C_s\alpha^3$	130 埃	0.1 微米	0.35 微米	0.76 微米	1.62微米

由此可见，各衍射斑点对应的试样范围并不相同。产生 111 及 222 衍射的选区与透射束的选区基本相重，但高指数衍射的选区相差就较大了。如 444 衍射的选区与透射束的选区相差 0.76 微米，如选区的线长度是 0.76 微米，这两个选区完全不相重。换句话说，444 衍射完全是由视场光阑所限定的区域以外的晶体产生的。除了球差外，物镜的过聚焦或欠聚焦

也会产生衍射与选区的不对应。

由以上讨论可以看出，由物镜的球差引起的选区与衍射的不对应情况是不可避免的，尤以高指数衍射为甚.就是低指数衍射，位移 0.2—0.4 微米也是常见的事。因此，选区小于1平方微米的意义不大，并会出现许多选区以外的物质产生的衍射斑点，特别是高指数衍射。当选区接近晶界、孪晶界及弯折区，常常在中心透射斑点两侧出现两套不同的衍射图或在距中心透射斑点较远的地方出现另一套衍射图，工作时应注意避免选择这些区域进行选区衍射试验。

物镜的球差系数 C_s 与波长 λ 成反比，而衍射角 $\alpha=2\theta$ 与 λ 成正比，所以选区的位移 $C_s\alpha^3$ 与 λ 的平方成正比。换句话说[电子的加速电压越高，选区的不对应程度就越小。] 在 100 仟伏时，选区位移是 1 微米的话，在 1000仟伏时就可以小到 200 埃。这是超高压电子显微镜除了穿透本领大之外的另一个显著优点。为了能选择小到 200 埃的视场，还需要在超高压电子显微镜的成象系统中再加一个中间镜，视场光阑就放置在这个中间镜的象面上而不是在物镜的象面上，这个视场光阑所选的象区是经物镜及此中间镜两次放大的象[3]。

由于电子光学技术的发展，近来又出现了所谓的微束衍射。使用双聚光镜将照射到试样上的电子束的直径缩小到 0.2微米，无须使用视场光阑就能得到微区电子衍射。如果再加一个无极件的强磁透镜，还可以把电子束直径进一步缩小到几百埃。在这种情况下我们是使用微电子束选区，显然不会有衍射与选区的不对应问题，因为只有电子束照射到的区域才可能对衍射图有贡献。在扫描透射电子显微镜中，使用微衍射技术，还可以使产生衍射的区域减小到 10 埃[4]。

选区衍射的灵敏度高，能得出微小单晶的电子衍射图，这是其优点。但在使用选区电子衍射方法时也应注意到它的局

限性：(1) 因为使用的是强聚焦电子束，电子衍射的动力学衍射效应比较明显，不宜做结构分析使用；(2) 在物相分析工作中，由于观察的视场非常小，只有在得出的结论有重复性或用其它方法验证的情况下，才能认为是可信的。少量杂质或灰尘颗粒也会给出完善的单晶电子衍射图。从这个角度看，选区衍射最好与其它衍射方法(如大试样的电子衍射或X射线衍射)结合进行。

4.2.3 操作步骤

从前两节的讨论可以看出，在荧光屏上得到的选区衍射图是由物镜产生衍射并由中间镜及投影镜放大而得到的。图4.2中物镜的焦距 f_0 与图4.1中的 L 相当，即由物到衍射谱的距离。在电子显微镜中，这个距离还要由中间镜放大 M 倍，由投影镜放大 M_p 倍。因此有效镜筒长度实际上是：

$$L = f_0 M_i M_p \tag{4.2}$$

L 的变化会使衍射常数 $L\lambda$ 变得不准确。从上式可以得出

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta f_0}{f_0} + \frac{\Delta M_i}{M_i} + \frac{\Delta M_p}{M_p} \tag{4.3}$$

投影镜的放大倍率较大，在有些仪器中还有固定值，相对变化值很小。只要中央透射斑点既小又圆，中间镜放大倍率的变化也不大。因此，就电子光学系统而言，影响电子衍射重复性的主要因素就是物镜的焦距 f_0，因此有必要采取正确的选区衍射操作步骤，尽量使物镜的励磁电流有恒定值以得到固定的 f_0 值。

为了得到选区与衍射的正确对应关系以及固定的有效镜筒长度 L 或衍射常数 $L\lambda$，应当采用的正确操作步骤是：

(1) 调整中间镜电流使视场光阑边缘的象在荧光屏上非

常清晰，这就使中间镜的物面与视场光阑的平面相重。

（2）调整物镜电流使试样在荧光屏有清晰的象，这就使物镜的象面与视场光阑及中间镜的物面相重。

（3）抽出物镜光阑，减弱中间镜电流，使中间镜的物面与物镜的后焦面相重，在荧光屏上得到衍射谱的放大象。在许多电子显微镜中只要把旋钮拨到事先固定好的“衍射”位置上即可粗略地达到此目的，再稍微调整中间镜电流，使中心斑点变得最小最圆。

（4）减弱聚光镜电流以减小人射电子束的孔径角，得到更趋近平行的电子束，这样可以进一步减小焦斑尺寸。

步骤(1)的目的是在步骤(2)中使物镜有恒定的象距及焦距 f_0。尽管如是，在实际工作中很难维持 f_0 不变。此外还有其它使 $L\lambda$ 产生误差的原因，影响选区衍射的精确度，这将在下节中述及。

4.2.4 提高衍射精确度的方法

1. 产生误差的一些因素

首先讨论仪器供电稳定度的影响。高压不稳会使波长有 $\Delta\lambda$ 的变化，物镜电流不稳会使物镜焦距有 Δf_0 的变化。由于一级商品电子显微镜的高压及物镜电流稳定度一般优于 10^{-5}，所以由此引起的 $L\lambda$ 的变化很小。

但是磁透镜不可避免地有磁滞现象，因此在改变透镜电流大小时最好固定一定的操作程序，例如规定总是从高电流值减弱到低电流值。磁滞引起的误差有时竟达 2%。

试样位置不正确或试样翘曲不平是影响衍射精确度的一个重要因素。当 f_0 为 3 毫米，试样高度变化 0.1 毫米就会使

$L\lambda$ 有 3.3%的误差。试样倾转时，与电子束正交的倾转轴如不通过电子束，也会引起试样位置有较大的变化。

此外，由于引入近似关系 $\operatorname{tg} 2\theta \approx 2 \sin\theta \approx 2\theta$，也引入一些误差。当 $2\theta = 5°$时，由此引入的误差是 0.3%。这种误差只是对高指数衍射才比较重要。

2. 内标

使用内标以提高衍射精确度是一种行之有效的方法，常用的内标物质有高纯度的氯化铊，氯化钠，氧化镁，金，铝等。一种方法是在真空镀膜仪内将内标物质直接喷镀在试样上，这种方法的优点是选区内的待测晶体与内标同时给出的衍射图叠加在一起，精确度高。从金环的 Rd(d 为已知，R 从试验得出)可以求出 $L\lambda$。这种方法的缺点是在待测晶体上有几百埃厚的内标物质，如晶体比较小，衍射很弱，甚至有被内标掩盖住的可能。

为了避免上述缺点，可以将待测晶体与内标分开。将内标物质喷镀在玻璃片上，然后在水面上把这种薄膜小片捞在试样支持网上。也可以在试样上直接喷镀内标物质时，将部分试样挡住。这个方法的缺点是待测晶体与内标不在同一视场内，一则要分别拍摄两张电子衍射图，二则待测晶体与内标如相距较远，可能不在同一个平面上，用相同的聚焦条件(物镜电流)不能使两张衍射图都清晰。

使用内标给出的精确度高，但还应注意下述两点。一则 $L\lambda$ 不是一个常数，而是随 R 变化的函数[见(3.28)式]；二则物镜象散会使衍射环产生畸变(椭圆)。因此在测量待测晶体及内标的衍射斑点或环的距离 R 时，应使用同一方向的邻近的衍射斑点或环。

为了能得到准确的 $L\lambda$ 值，我们通常使用多晶内标物质

得出一系列衍射环，量出这些环的直径 $2R$，再以 $1/d$ 对 R 作图，得出的直线的斜率即为 $L\lambda$ 的倒数。如衍射环的中心选的不准(这在反射的情况下是常有的事)，该直线就不通过原点，需要重新测量。当然，$Rd=L\lambda$ 只是一种近似关系，尽管如是，使用内标得出的 d 值还是可以准确到 0.01 埃。关于使用电子衍射精确测量点阵常数，见参考文献[5-7]。

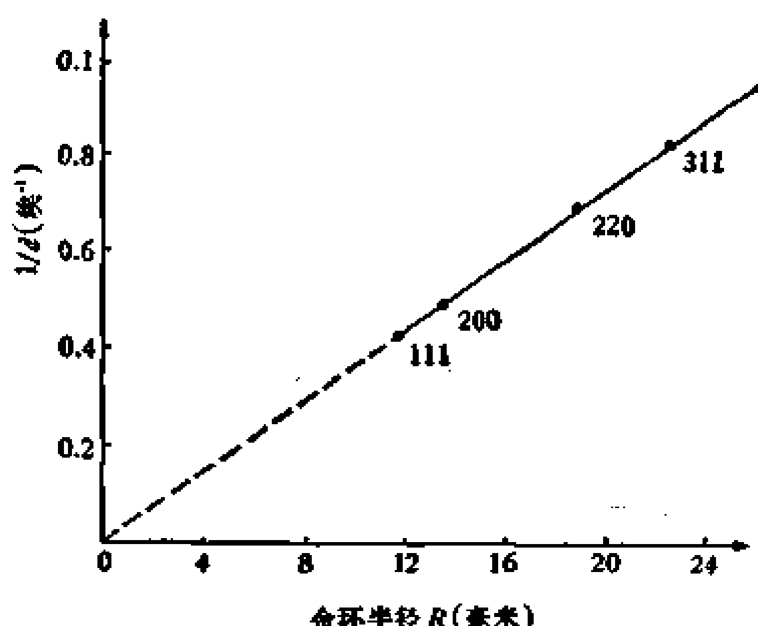


图 4.7 用金的 $1/d$ 对 R 作图，直线的斜率即 $1/L\lambda$

3. 随物镜电流变化的校正曲线

从上述讨论可以看出，影响衍射精确度的一个重要因素是物镜焦距 f_0 或物镜电流 I_0 的变化引起的误差。因此可以事先测出 $L\lambda$ 随物镜电流变化的校正曲线(图 4.8)，根据试验时使用的物镜电流值从此曲线上找出对应的 $L\lambda$ 值。这是一种很方便但精确度不高的校正方法。为了提高这种方法的精确度，应在电子显微镜中加一量程小的毫安表，以显示物镜电流的准确值。

4.3 高分辨率电子衍射

从 4.1 节中分辨指数 $\eta=r/L$ 的定义可以看出，为了提高分辨率，电子束越细越好，从试样到衍射谱的距离越长越好. 在选区衍射的情况下，物镜焦距 f_0 仅为几毫米，虽然中间镜及投影镜把它放大了 M_iM_p 倍，使有效镜筒长度达到几百毫米，但物镜产生的衍射谱的焦斑同样由中间镜及投影镜放大了 M_iM_p 倍。换句话说，在荧光屏观察到的衍射图的分辨率与物镜后焦面上的衍射谱的分辨率完全一样，并没有任何提高. 显然，中间镜及投影镜只起了几何放大的作用，并不改善选区衍射的分辨率.

有些电子显微镜在投影镜附近安装一个高分辨率衍射试样台，图 4.9 是其示意图. 在这种情况下，试样不是放在物镜上面而是放在投影镜附近. 物镜不再用来成象或使衍射束聚

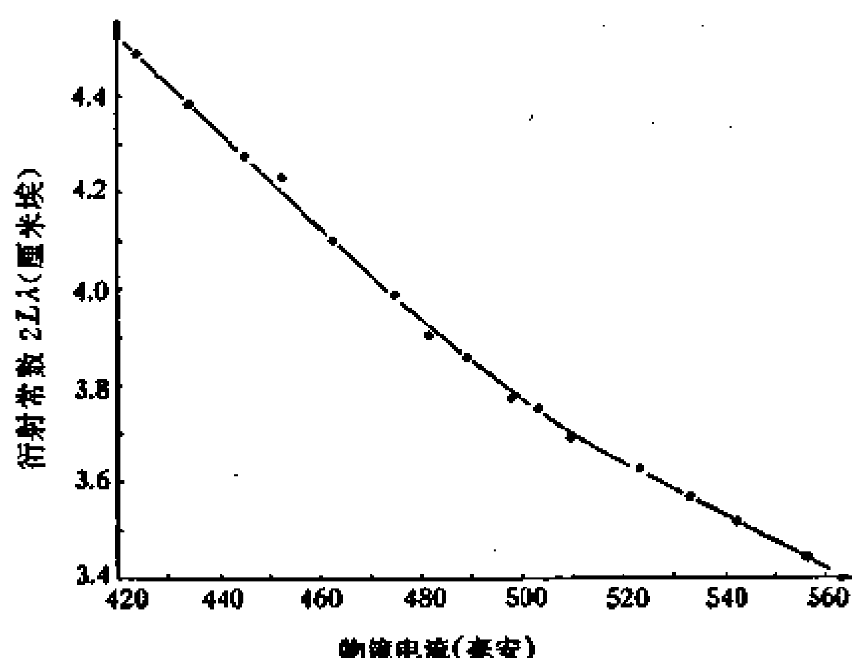
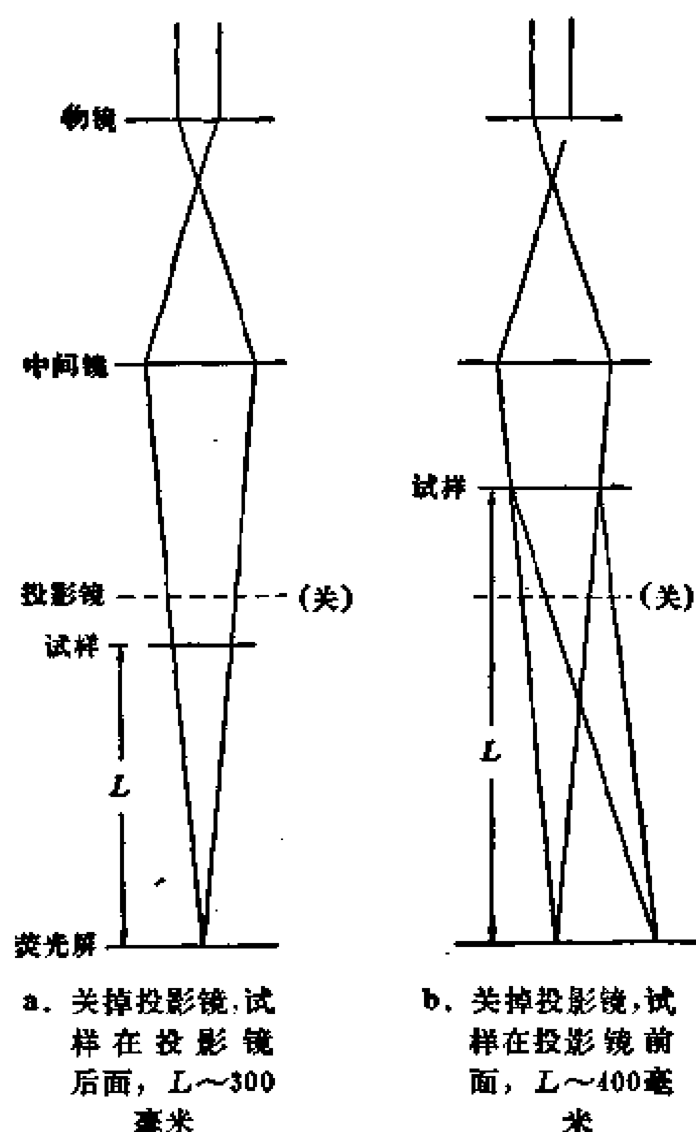


图 4.8 $L\lambda$ 随物镜变化的校正曲线[8]



a．关掉投影镜，试样在投影镜后面，$L\sim300$ 毫米

b．关掉投影镜，试样在投影镜前面，$L\sim400$ 毫米

图 4.9 透射电子显微镜中的高分辨率电子衍射

焦，而仅起进一步缩小入射电子束直径的作用，再由中间镜把电子束焦斑投射到荧光屏上．投影镜关闭不用，产生衍射的情况与图 4.1 所示的电子衍射仪相同．试样放置在投影镜下面(图 4.9 a)，衍射长度由选区衍射的 $f_0=3$ 毫米增至 300 毫米，而焦斑经中间镜仅放大了 3—4 倍，因此分辨率可提高几十倍．把试样放在投影镜上面还可以进一步提高分辨率（图 4.9b）。高分辨衍射的分辨指数一般小于 10^{-5}。

这种高分辨率衍射也称为高精确度衍射，因为L是固定值，与电子显微镜中成象系统三个透镜的励磁电流无关(选区衍射中$L=f_oM_iM_p$，与三个透镜电流都有关)。如果进一步改善高压稳定度及测量方法，得到固定而准确的λ值，$d=1$埃的试验误差可以小到±0.0001埃，准确程度与X射线衍射相近[9]。

由于试样不是象选区衍射那样放置在物镜极件内，而是放在投影镜下面，没有透镜极件的限制，因此可以放置较大的试样。不但可以进行透射电子衍射试验，还可以进行反射电子衍射试验。从这个角度来看，电子显微镜的高分辨率衍射完全可以替代电子衍射仪的一般作用。

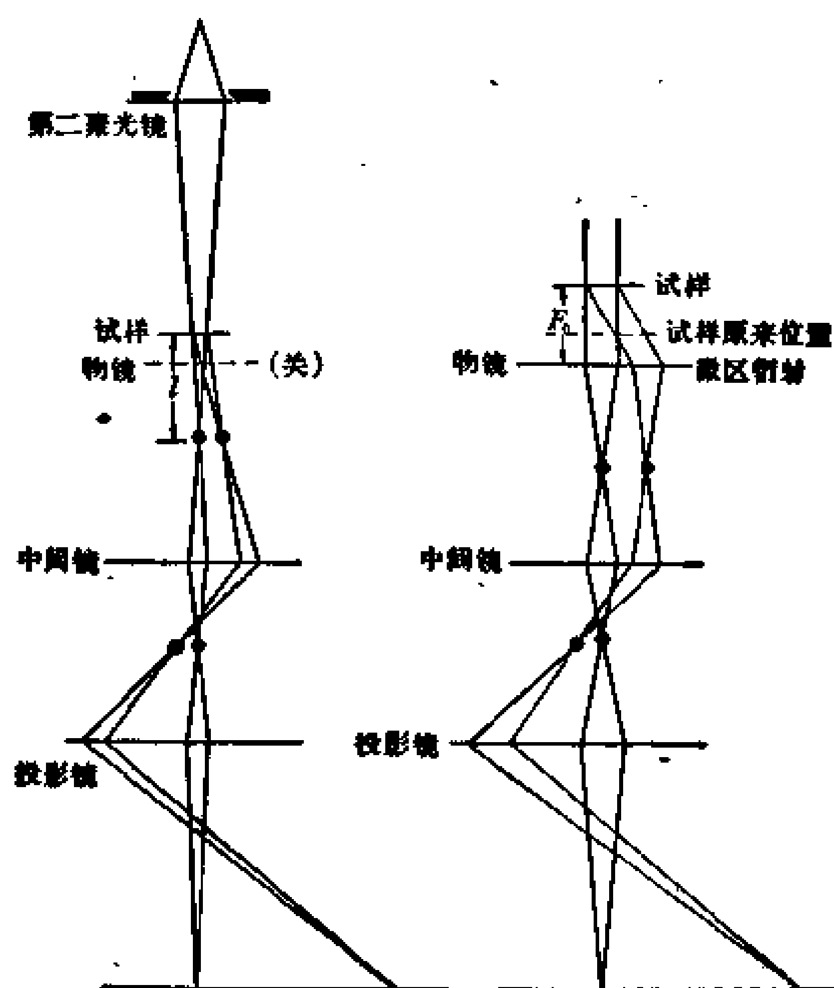
4.4 高分散率电子衍射 (小角度衍射[10])

在研究高分子物质结构时，经常会遇到要用电子衍射方法测量晶面间距为几百埃甚至到一千埃的衍射斑点或衍射环。在一般选区衍射的情况，这么大的晶面间距的衍射斑点距中心斑点的距离仅0.3毫米，显然会与中心斑点相重，不能分辨。另外，有时也需要测量微小粒子的小角度漫散衍射环，用以测定微晶的粒度。这些类型的小角度电子衍射试验不但需要高分辨率，并且需要高分散率，才能把小角度的衍射现象与透射电子束区分开来。

在电子显微镜中进行高分散率或小角度衍射也比较简单，图4.10是其示意图。图4.10a所用的方法是，试样位置不变，物镜关掉不用，减弱第二聚光镜电流使其欠聚焦(聚焦在试样是正聚焦，聚焦在试样下方是欠聚焦，聚焦在试样上方是过聚焦)。欠聚焦的作用有二，一是衍射长度从选区衍射的

$f_0=3$ 毫米增大到 $l=50$ 毫米，再经中间镜及投影镜放大 M_iM_p 倍（一般是几百倍），有效衍射长度 $L=l\ M_iM_p$ 可以增大到几米到几十米，达到高分散率的要求。另一个作用是电子束的发散角小，光束细，有如图 4.9 所示的高分辨率衍射一样。这种高分辨衍射实际上就是先用电子显微镜的双聚光镜照明系统给出高分辨率衍射，再用成象系统中的中间镜及投影镜放大，增高其分散率[11,12]。

图 4.10 b 所用的方法是电子光学系统不变，只把试样位



a. 试样在原来位置，关掉物镜，$L=l\ M_iM_p$　　b. 提高试样以增大 f_0，从而增大 $L=f_0\ M_iM_p$

图 4.10　透射电镜中的小角度电子衍射

置提高几厘米，以增大 f_o 到与图 4.10 a 中的 l 相仿，从而增大有效衍射长度 $L=f_o M_i M_p$. 这实际上就是高分散率的选区衍射.

在电子显微镜中进行小角度衍射还有其它途径[10]，不一一阐述. 与X射线小角度衍射对比，小角度电子衍射的优越性是强度高，因为细电子束是用磁透镜聚焦得到的，高分散率是用磁透镜放大得到的，电子束的强度损失较小. 而X射线小角度衍射则不是如此，细的X射线束是靠一系列狭缝的准直作用得到的，高分散率是靠拉长衍射距离得到的，强度损失很大，摄谱往往需要几十甚至几百小时.

4.5 扫描电子衍射

扫描电子显微镜的发展带动了电子扫描、信号接收及显示技术，这些技术很快就在电子衍射中得到应用，产生扫描电子衍射这种新的试验方法[13]. 图 4.11 是扫描电子衍射的示意图，电子束产生的衍射束经扫描线圈的偏转作用逐个扫过入射光阑进入电子能量分析仪（又称电子速度分析仪或电子过滤器），不同能量的电子在静电场或磁场的作用下产生不同程度的偏转而分散开来. 再用能量选择光阑把无能量损失的弹性散射电子挑选出来，经探测器接受并转换为电脉冲信号，经放大及整理后再在显象管的荧光屏上显示出来. 图 4.12 是铝的扫描电子衍射图，其中 a 是没有使用电子能量分析仪的情况，弹性散射电子与非弹性散射电子（有能量损失，无固定波长）都被接收下来，背景很高；b 是使用电子能量分析仪得到的弹性散射电子衍射图，由于波长不固定的非弹性散射电子都被滤掉了，所以背景很低，衍射图比较清晰.

扫描电子衍射有下列优点：

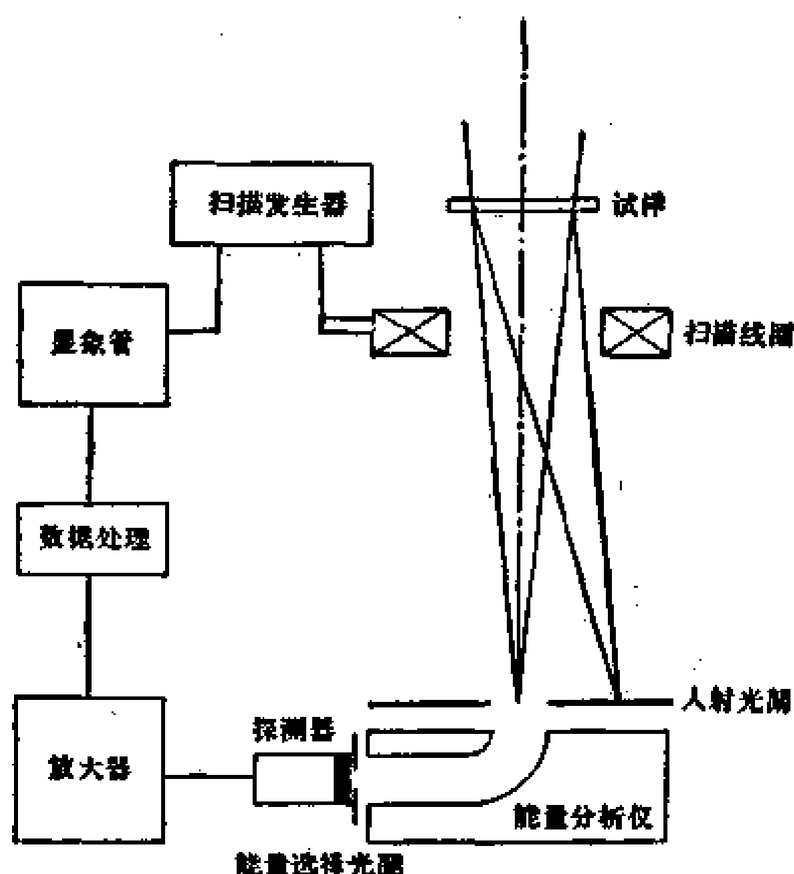


图 4.11 扫描电子衍射仪的示意图

(1) 接收系统灵敏度高，可做瞬时电子衍射. 电子探测器比感光底版灵敏，产生的电脉冲信号的峰值——背景的比值(或声噪比)高，还可以进一步经放大器放大，因此适于用来研究全过程仅为几秒钟的反应过程中的结构变化.

(2) 可以直接得到衍射强度数据，便于进行数据处理和定量的分析工作.

(3) 与能量分析仪结合起来，除了可以把非弹性散射电子滤掉，得到背景低、清晰度高的电子衍射图外，还可以进行电子能谱分析，得出有关试样的组成的有用资料.

由于这些优点，已经有专用的扫描电子衍射仪生产. 此外，扫描电子显微镜及新型的透射电子显微镜中也可进行选区扫描电子衍射试验[4].

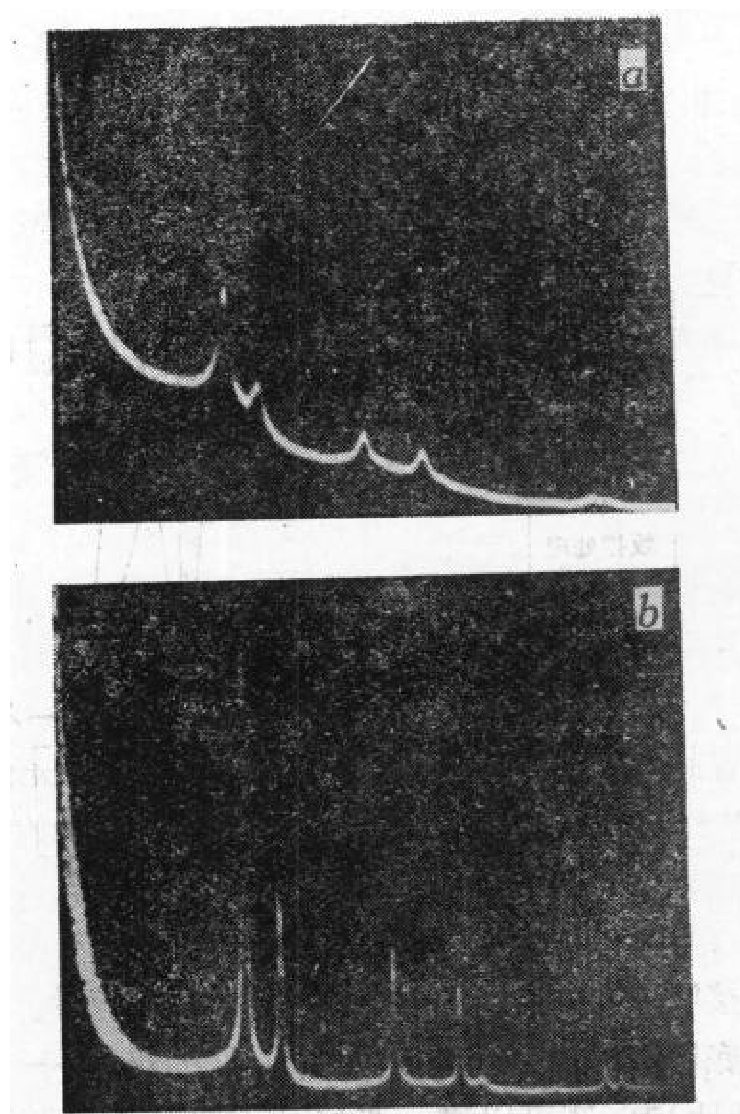


图 4.12 铝的扫描电子衍射图

a. 未使用电子能量分析仪的电子衍射图；b. 使用电子能量分析仪的电子衍射图(能量损失大于 4 电子伏的电子都被过滤掉)

4.6 试样倾斜转动台

在进行电子衍射试验时，试样往往需要倾斜、转动一定的角度，以满足特定的布喇格衍射条件.

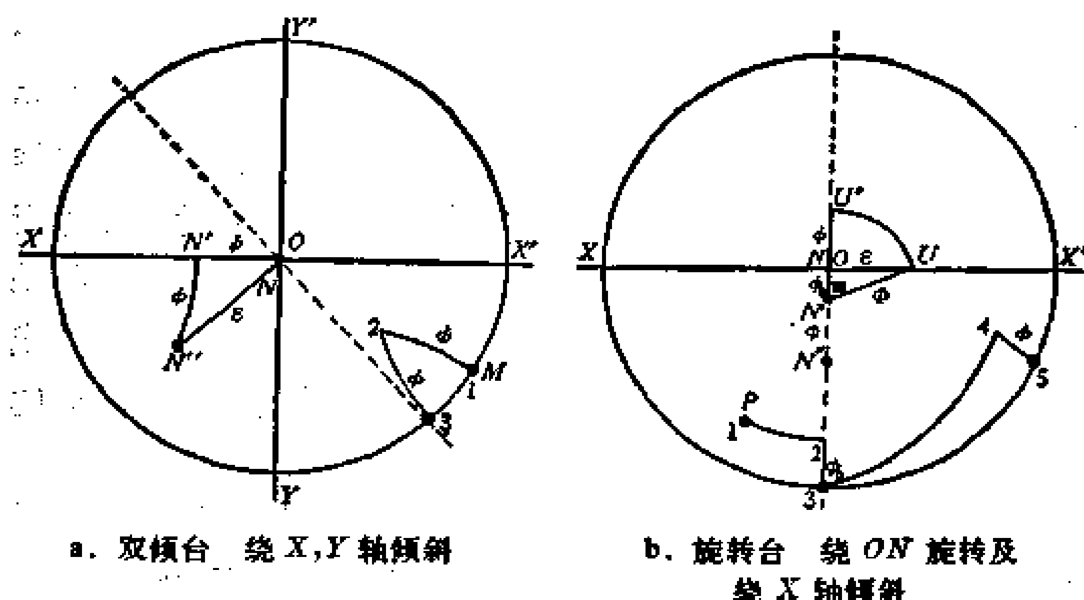
1. 双倾台（图 4.13a）两个转轴正交，最大倾斜角为 ±30—60°. 如果在原始位置时，我们要绕其转动的衍射斑

点列就处于对称位置（中心两侧的斑点数目相等，强度呈对称分布），相应的点阵平面的极 p 落在圆周上点 1. 首先绕 YY' 轴旋转（倾斜）ψ 角，P 由 1 移到 2，膜面法线也就是原始的晶带轴 N 移到 N'。然后再绕 XX' 轴旋转 Φ 角，P 由 2 再移到 3，N'移到 N''。这时与电子束平行的是一个与原晶带轴 N 夹角为 ε 的新晶带轴。$ON'N''$ 相当于一个球面直角三角形，三个张角间的关系是 $\cos\varepsilon=\cos\psi\cos\Phi$，简化后得 $\tan^2\varepsilon=\tan^2\psi+\tan^2\Phi+\tan^2\psi\tan^2\Phi$. 根据 ψ 及Φ 的转动方向，ε 可取正或负值. 这种双倾操作实际上相当于绕电子束旋转使 P 由 1 转到 3，然后再绕原点与 3 的连线旋转 ε 角使 N 移到 N''。重复上述操作就可得到一系列绕此衍射点列为轴，转动不同角度的电子衍射图(见图 5.21)。如果在原始位置时，这一点列并不处于对称位置，应先依 XX' 或 YY'轴将其转到对称位置，并将这一转角从最后的 Φ 或 ψ 的读数中扣除掉.

2. 旋转台(图 4.13b) 晶体可绕膜面法线 ON 旋转 360° 和绕与其正交的 XX' 倾转±60°.如果衍射斑点列是对称的，将其旋转到与 XX' 重合再绕后者倾转即可得到包括此斑点列的不同晶带的电子衍射图，转角即绕 XX' 转动的角度.但这种理想情况一般并不多见，一般情况下衍射斑点列是不对称的，极点 P 不在圆周上. 首先将 P 由 1 转到与 XX' 正交的 2 点，以此为旋转角 ω 的原点. 绕 XX' 倾转 Φ_0 角使 P 由 2 移至 3，得到对称的衍射点列及一个晶带的电子衍射图. 此时旋转轴自 N 移至 N'，绕此旋转 ω 角，P 自 3 移至 4，与此点列正交的晶带轴U转到U'. 再绕XX' 倾转 Φ 角，U'到达中心 O 点，P 由 4 移至 5，获得包括此点列的新晶带轴 U 的电子衍射图. UON'相当于球面直角三角形，$U'N'$ 及UN'都是以 N' 为中心的小圆的半径，因此两者的张角均为 $\Phi=\Phi_0+$

ϕ。两个晶带轴间的夹角 ε 可由 UON' 间的 $\tan\varepsilon\tan(90°-\Phi)=\cos(90-\omega)\cos\phi_0$ 得出，即 $\tan\varepsilon=\cos\Phi_0\sin\varepsilon\tan\Phi$。一般情况下 $\phi_0<10°$，近似关系 $\tan\varepsilon=\sin\omega\tan\Phi$ 成立。重复上述操作即可得包括同一斑点列的不同晶带的衍射图。

应当指出，极 P 离开圆周，衍射斑点列就不再对称，甚至消失。在实际操作时，为了使这一点列不消失，转角 ω,ϕ,ψ 都是分成若干次小的转动得到的。



a．双倾台 绕 X,Y 轴倾斜　　b．旋转台 绕 ON 旋转及绕 X 轴倾斜

图 4.13 透射电镜中晶体在测角台上旋转、倾斜的极射投影图

4.7 试样制备

根据电子衍射实验方法(透射或反射)、设备(电子衍射仪或电子显微镜)以及试样本身的特点(块状、薄膜或分散的晶体)的不同，试样制备的方法也是各式各样的。如前所述，物质对电子的散射很强，电子的穿透本领远较X射线为低，这就决定了适于作透射电子衍射的试样厚度一般不超过一两千埃，而反射电子衍射可以使用块状试样。就电子衍射装置而言，由于电子衍射仪在试样下方没有复杂的电子光学成象系

统，所以容放试样的空间较大，试样的尺寸可以大到十个毫米或更大．用电子显微镜做选区衍射试验，试样放在物镜极件孔内，试样的支持铜网的直径一般不超过3毫米．下面介绍的试样制备方法主要是微晶和薄膜试样制备的基本程序，关于试验的细节可参阅第三章参考文献中有关电子衍射及电子显微镜的专著．此外，还有几本专门讨论电子显微镜试样制备的著作（见第三章参考文献C部），对电子衍射试验的试样制备也是适用的。

应当指出的是，由于物质对电子的散射能力很强，一个几百埃大小的微晶就能产生明显的电子衍射图．这一方面使得电子衍射适于用来研究微量的细小晶体的结构，另一方面也容易在制备试样过程中混入不洁物如尘埃、水中的杂质等而造成假象．所以电子衍射试样的制备跟电子显微术的试样制备一样，要求讲究清洁和细致用心．

4.7.1 分散晶体

对于粒度属于微米量级的粉末，制备电子衍射试样的主要任务就是把它们均匀地分散在铜网上的支持膜上．如果粉末是干燥的，可以用细软的毛刷把粉末直接撒落在支持膜上，然后在上面薄薄地喷上一层一、二百埃厚的碳膜（需要作内标的话，还要喷金，下同）．干撒的结果一般不易得到满意的结果，因为靠肉眼不能判断撒落在支持膜上的晶体均匀分散的程度，而干撒的方法也很难保证做到这一点．将干粉末在玻璃罩内用喷雾器喷洒开，然后把支持膜放进玻璃罩内接住从空气中掉下来的微晶粉末，分散效果较好，例如对氧化物和碳黑就可以这样做．有些易挥发的化合物也可以在玻璃罩内挥发后沉降在支持膜上，如钼、镁、锌等在高温氧化后生成挥

发的氧化物，就可以用这种方法制备分散的试样。

有些粉末可以在液体中分散开来，如大多数粘土矿物可以用水来分散，从合金钢中电解分离出来的碳化物及合金相可以用酒精来分散．单纯的机械搅拌就能制成悬浮液，超声震动可以进一步改进分散的效果，然后把一滴这样的悬浮液滴在支持膜上，等液体蒸发完了之后粉末就能比较均匀地分散在支持膜上。

对于日常观察分散晶体的工作，下述直接分散晶体于支持膜的方法是比较简便的．取两片干净的玻璃片，在其中一片上滴一滴火棉胶（低氮硝酸纤维溶于乙醇及乙醚混合溶剂中的溶液，一般用1%浓度)。用镊子取一点待观察的粉末放进这滴火棉胶里，充分搅拌使晶体分散．再取另一片玻璃片放在有火棉胶的玻璃片上，将两片玻璃片压紧并相对拉开，使火棉胶成薄膜并附在玻璃片上．过五、六分钟后，火棉胶中的有机溶剂挥发掉，在上面喷一层碳膜．用镊子尖在玻璃片上使火棉胶膜划成铜网大小的方格，最后把玻璃片斜插入蒸馏水表面，借水的表面张力将火棉胶膜与玻璃片分开．把漂在水面上载有晶体的火棉胶膜捞在铜网上，干燥后便可观察．

4.7.2 萃取复型

在观察金相试样和断口的电子显微术中，不但要了解第二相的大小及分布，还要鉴定其点阵类型及晶体结构，这就需要把浮凸在表面的第二相从金属基体中萃取下来并附在复型上，这些第二相在复型中的分布形态与在合金试样中的一样．萃取复型的优点在于可以把电子衍射分析与电子显微镜观察密切结合起来，有助于弄清许多金属的组织结构和断裂问题．

复型材料以碳膜最普遍，对于一些金相试样也可以用火

棉胶。下面简单介绍碳膜萃取复型的制备方法，图 4.14 是其示意图。

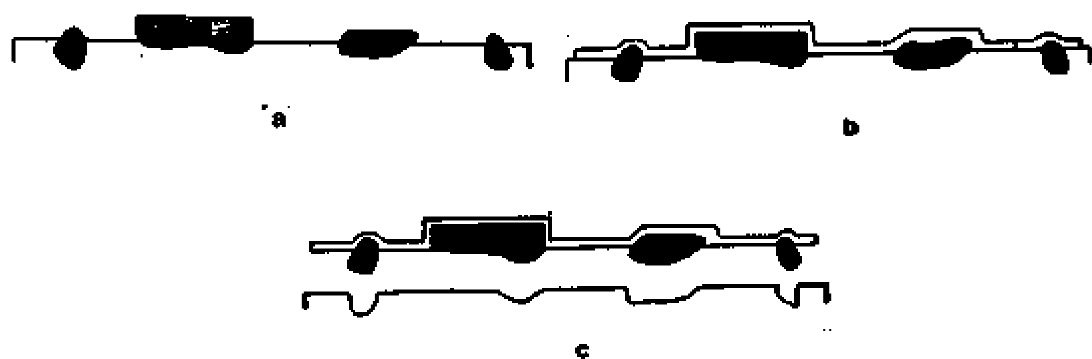


图 4.14 制备碳膜萃取复型的示意图
a. 经腐刻后的金相试样
b. 在金相试样上直接喷碳
c. 萃取复型脱离金相试样

(1) 金相试样要腐刻适度，使第二相浮凸出来(在高倍金相显微镜中观察)；断口要新鲜清洁.

(2) 在金相试样上或断口上直接喷碳，如需要金作内标可先在金相试样或断口上喷金，同时有成影效应。

(3) 使碳膜及第二相从金相试样或断口表面分离。最常用的是电解脱膜，用电解抛光或电解腐刻液通过电解把靠近碳膜的基体溶掉，使膜脱落. 其次是化学脱膜，用金相腐刻剂或 10% 的溴酒精溶液使基体溶解，碳膜脱落. 再其次是机械脱膜，用明胶粘着碳膜，干剥脱膜，然后用热水把明胶溶掉. 机械脱膜的优点是不破坏金相试样或断口表面，但只能使浮露在表面上的第二相萃取下来，有时萃取物的量很少。

(4) 清洗脱落下来的碳膜萃取复型，捞在铜网上，干燥后观察。

对于不同的合金应选用不同的电解抛光及电解或化学腐刻剂，详见第一章参考文献中所列的有关试样制备方法的专

著.

4.7.3 薄　膜

用作透射电子衍射显微术观察的试样要求厚度在500埃至2000埃之间，表面清洁. 当前制备这种金属薄膜方法很多，但就制取过程来说，可概括为相反的两大类：一是减薄法；一是沉积法. 分别介绍如下：

1. 减薄法

这种方法又包括电解抛光法、化学抛光法和离子轰击法.

电解抛光法　这是当前使用最广泛的一种制备金属薄膜的方法. 用这种方法制膜一般分为三个阶段：机械减薄，预减薄和最后电解抛光减薄，即用机械方法（如用钢锯、砂轮片或金刚石切片、电火花线切割）从大块金属切取1—2毫米厚的片状样品，再采用化学方法预减薄到0.1—0.2毫米厚的薄片. 如果要观察的试样允许变形或热处理的话，上述两步可併为一步完成，利用金属良好的延展性，在特制的轧机上将金属轧成几个至几十个微米厚的薄片，直接达到预减薄的目的. 第三步就是最后的电解抛光减薄阶段. 最早的电解抛光减薄方法之一是窗口法(由样品四周被抗酸油漆涂复，两面留下样品窗口得名). 这种方法由于设备简单，成本低，故容易推广和普及. 为避免试样腐蚀达到电解抛光减薄目的，需要合适的外电压、电流、电解液、电解液温度和搅拌速率. 最佳抛光条件通常经过实际经验可得到，合乎要求的金属薄膜常在穿孔边沿处获得. 因此控制穿孔的部位也是一个关键问题.

电解抛光实际上不可能将试样大面积地均匀减薄，又由于观察所需的试样面积很小，所以为了加快电解过程和取得

试样局部面积的均匀减薄，可使用点电极局部电解抛光法。最后将薄膜试样剪成小片置于酒精中多次清洗，略微搅动后，选漂在表层的薄膜进行观察。

上述两种装置虽然简单，易于掌握，但影响抛光质量的重要因素：电流密度、电解液温度、搅拌速率不易控制，难以维持恒定，并且成品率低，浪费试样材料。

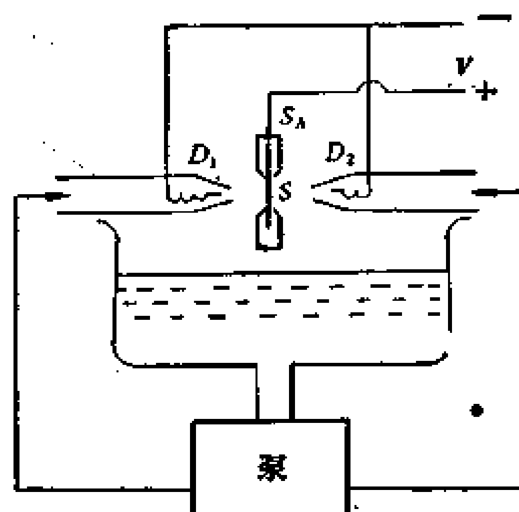


图 4.15 双喷电解抛光装置示意图
S：试样，D_1,D_2：喷嘴，S_A：试样支架

最近几年迅速发展起来的双喷电解抛光法，可以避免上述一些缺点，具有节省样品材料、操作简单、重复性好、抛光时间短(0.1毫米厚的试样抛光时间只在30秒—3分之间）等优点，被认为是一种比较理想的制膜方法，其装置见图4.15。

最有利的电解抛光条件，可通过在电解液温度、流速恒定时，做电流-电压曲线确定之。喷射抛光法的电流-电压曲线一般近似于直线，如图4.16所示。图中还给出相应的试样抛光外形。很明显B处的条件合乎要求，可以获得大而平坦的薄面积。近来用于喷射法的电解液都冷却到−20℃——50℃。采用低温的好处是它可以有效地制止试样表面氧化层生成，保证制得光亮试样。薄膜是否制成，以第一个孔洞形成为准。因此能否及早发现孔洞形成，是制膜中的重要一环。一般借助于放大镜观察，最近也有的使用光敏元件监视，实行自动控制抛光结束和试样清洗。因为试样支架中间圆孔直径一般为3.0毫米或2.3毫米，所以得到的薄膜可直接放到电镜中进

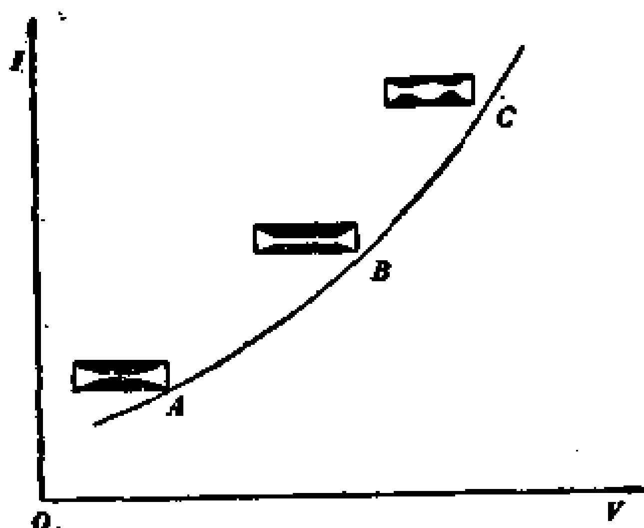


图 4.16 喷射法电流-电压曲线

行观察，用不着铜网支撑，而使电子束穿透面积增多.

化学抛光法　先将试样用其他方法制成薄片，然后在选用的腐蚀液中进行化学抛光减薄。这种方法简便，但由于选择性腐蚀效应，用于多相的金属试样有一定困难。并且由于一般所用的腐蚀液反应较强烈及在较高温度下使用，因此抛光不易控制，在试样接近穿孔的决定性阶段更难掌握。对硅及半导体材料，这是一种常用的方法。

离子轰击法　在真空中用具有几千电子伏特能量的高速离子束轰击试样表面，逐层剥离，获得可供观察的金属薄膜。对于矿物、陶瓷、玻璃、碳化硅等难以用化学或电化学方法制备薄膜的物质，这是一种常用的方法。

2. 沉积法

将试料在真空中迅速加热熔化，其蒸气就沉积在一个晶体衬底上形成薄膜. 为了得到单晶膜，晶体衬底需要加热到四、五百度. 通常用的晶体衬底是岩盐块(NaCl)，因为它很容易得到新鲜、平整的解理面，喷镀后溶于水就可以脱膜。更替蒸发金属还可以喷镀复膜，再经加热处理，通过扩散均匀化就

变成合金膜．也可以直接使合金加热蒸发得到合金膜，但成分可能有一些变化．金属薄膜的厚度可由蒸发量来控制．需要注意的是这样制成的金属薄膜结构对于蒸发速率、晶体衬底的结构和温度以及真空度都是很敏感的．因此严格控制制膜条件对于解释电子衍射实验结果是重要的．

参 考 文 献

[1] Ito: 见S. Flügge 编, Handbuch der Physik, Bd. 32, (1957), 456.

[2] P. B. Hirsch et al: Electron Microscopy of Thin Crystals (1965), 18.

[3] A. Koreeda, H. Okamoto, K. Shimizu: *Rev. Sci. Instrum.*, 42 (1971), 1676.

[4] R. H. Geiss: *Appl. Phys. Letters*, 27 (1975), 174.

[5] Greiger: Symposium on Electron Metallography, ASTM Spec. Pub. No. 262 (1959), 77.

[6] E. E. Laufer, J. T. Jubb, K. S. Milliken: *J. Phys. E: Sci Instrum.*, 8 (1975), 671.

[7] J. T. Jubb, E. E. Laufer: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 9 (1976), 871.

[8] W. K. Armitage. A. MacConaill: *J. Sci. Instrum.*, 41 (1964), 401.

[9] W. Wit: *Z. Naturforschung*, 9 a (1964), 1363.

[10] R. P. Ferrier: Small Angle Electron Diffraction in the Electron Microscope, 载于 R. Barer, V. E. Cosslett ed. Advances in Electron Microscopy, Vol. 3 (1969) 155.

[11] G. A. Bassett, A. Keller: *Phil. Mag.*, 9 (1964), 817.

[12] S. Mader, S. R. Herd: *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), 2396.

[13] C. W. B. Grigson: Advances in Electronics and Electron Physics, Suppl. 4, Electron Beam and Laser Beam Technology (1969), 187.

[14] A. L. MacKay: *J. Sci. Instrum.*, Ser. 2, 1 (1968), 907.

[15] J. A. Gard ed. The Electron Optical Investigation of Clays (1971), 45.

第五章　电子衍射图的标定

5.1 引　　言

电子衍射晶体几何分析中经常遇到的一个问题就是标定电子衍射图中诸衍射斑点的指数，而且这也是所有这类分析的开端。因此，通过前四章对晶体几何、倒易点阵及电子衍射实验的基础知识作了必要的介绍，现在就可以而且也应该着手进行讨论电子衍射图的标定了。

电子衍射图中最明显的几何特征是，电子衍射斑点一般都排列在一个规则的二维网格的格点处。不但这些斑点的几何配置显示对称性，它们的强度分布也是这样，据此可以确定相应的倒易点阵平面或正点阵中的晶带的对称特征。由此可见，晶带和相应的倒易点阵平面是分析和标定电子衍射图的基础，这也是我们在这一章中所有讨论的出发点。

5.2 节讨论电子衍射图的几何特征，如衍射斑点指数间的自洽性(5.2.1 节)及对称性(5.2.2 节)。一般说来，一张电子衍射图只给出二维对称特征，因此在分析三维晶体学问题时就会遇到不少困难，其中也包括标定电子衍射图的 180° 不唯一性；如一个斑点的指数既可以标定为 hkl，也可以标定为 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$，二者对入射电子束有 180° 的旋转关系。但是如果电子衍射图中出现有两个晶带的电子衍射斑点或者是出现 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^* \neq 0$ 的高阶劳厄带的衍射斑点，就可以得到一部分有关晶体几何的三维信息(5.2.3 节)。由于物质对电子的散射很强，因此还要考虑在晶体中产生的一次衍射束会继续产生二次以

至多次的衍射束，这会给电子衍射图的几何分析带来一些新的问题(5.2.4节)。

根据我们对于待分析的晶体的了解程度，电子衍射图的标定可以分为下述三种情况：

(1) 在晶体点阵已确定的情况下，标定电子衍射图的原理很简单，具体作法也比较直截了当。根据一个已知晶体的点阵常数，从晶带定律可以计算出晶带轴指数 u, v, w 在一定范围内所有[uvw]晶带的电子衍射图(包括距中心最近且不在一个方向上的两个衍射斑点的指数 $h_1k_1l_1$ 及 $h_2k_2l_2$)，一个一个晶带与电子衍射实验结果对比。另一种方法是先计算出倒易点阵方向指数 h,k,l 在一定范围内的所有 $[hkl]^*$ 的长及它们之间的夹角关系，从中选择若干对与电子衍射实验结果相符的 $h_1k_1l_1$ 及 $h_2k_2l_2$，由此进一步确定晶带轴[uvw]。但是，无论那一种标定方法，计算量都非常大，对比工作也很烦琐，因此现在一般都是借助电子计算机进行自动标定，详见5.3节。

(2) 晶体虽然未知，但却属于一定的范畴；例如我们知道待研究的晶体是合金钢中的一种碳化物，但却不知道是十几种已知的碳化物中的具体哪一种类型。在这一类电子衍射物相分析工作中，电子衍射图的标定与上述已知晶体的尝试法相同，只不过是一种晶体一种晶体的试算，直到把所有可能出现的晶体试完，列出所有与实验相符的标定结果。由此可见，电子衍射物相分析(5.3.3节)与已知晶体的电子衍射分析基本相同，因此也包括在5.3节中。

(3) 在晶体点阵未知的情况下，电子衍射图的标定就比较困难了，因为我们不可能从一张电子衍射图给出的二维信息中唯一地确定三维晶体的点阵常数。在这种情况下，我们需要转动晶体得出两个或更多个晶带的电子衍射图，再用几

何构图方法(5.4.1节)或约化胞计算方法(5.4.2节)得出三维晶体的点阵常数，同时标定电子衍射图中衍射斑点的指数。

无论上述那一种情况，电子衍射图的标定都是量大而又烦琐的工作，因此近年来大都用计算机处理。我们为此编写了一系列自动标定程序，在本章中只讲述其原理，具体计算程序见附录C。

本章在本书中是承前启后的关键，一方面把前面讲的晶体学及电子衍射的基础知识应用于电子衍射图的标定，另一方面为在后面五章中讨论电子衍射在晶体学中的应用打下坚实的基础。

5.2 电子衍射图的几何特征

5.2.1 二维网格

在3.6.1节中已经指出，单晶电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影，其几何特征是衍射斑点规则地排列在一个二维网格上。因此，电子衍射图的许多几何特征都可借助倒易点阵平面加以说明。

倒易点阵平面可由任意两个不共一个方向的初基倒易矢量$\mathbf{r}_1^*$，$\mathbf{r}_2^*$确定，这个平面上的所有点阵平移关系皆可由此导出

$$\mathbf{r}^*(m,\ n)=m\,\mathbf{r}_1^*+n\mathbf{r}_2^*, \tag{5.1}$$

m, n是任意整数。但如选倒易点阵平面中最短的矢量为$\mathbf{r}_1^*$，不与它在一条线上的次最短的矢量为$\mathbf{r}_2^*$，则由此构成的是倒易平面上的平面约化胞(见图5.1)，条件是

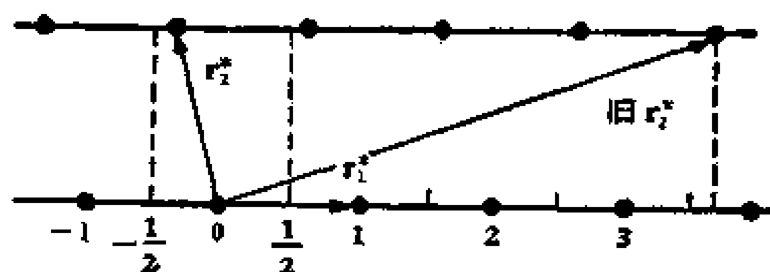


图 5.1 倒易平面约化胞，约化矢是 r_1^* 及 r_2^*，新的 r_2^*＝旧的 $r_2^*-4r_1^*$

$$|\mathbf{r}_1^*\cdot\mathbf{r}_2^*|\leqslant\frac{1}{2}r_1^{*2}\leqslant\frac{1}{2}r_2^{*2}. \qquad (5.2)$$

在图 5.1 中，旧的 $\mathbf{r}_2^*$ 不满足这一条件，可重新选（旧的 $\mathbf{r}_2^*-4\mathbf{r}_1^*$）为新的 $\mathbf{r}_2^*$ 满足上式（约化程序见 5.3.1 节）。倒易阵点就排列在由 $\mathbf{r}_1^*$ 及 $\mathbf{r}_2^*$ 确定的平行四边形的格点上，这些格点进行 $m\mathbf{r}_1^*+n\mathbf{r}_2^*$ 平移就构成一个无穷尽的二维网格。

显然，衍射斑点间也应有与此相似的几何关系，因为衍射斑点到中央透射斑点间的距离 R 与点阵平面间距 d 的倒数 r^* 间的关系是 $R=L\lambda r^*$。从图 5.1 中约化胞上三个倒易阵点的几何关系，

$$\mathbf{r}_3^*=\mathbf{r}_1^*+\mathbf{r}_2^* \qquad (5.3)$$

可以得出三个衍射斑点间的几何关系 $R_3^2=R_1^2+R_2^2+2R_1R_2\cos\phi$，$\phi$ 是 R_1 及 R_2 间的夹角；因此，我们既可以用三个长度 R_1，R_2 及 R_3，也可以用两个长度 R_1，R_2 及其夹角 ϕ，作为二维网格或平行四边形的基本参量。

另一方面，从(5.3)式还可得出下列指数关系。

$$
\begin{aligned}
h_3 &= h_1 + h_2 \\
k_3 &= k_1 + k_2 \\
l_3 &= l_1 + l_2,
\end{aligned}
\tag{5.4}
$$

同时它们都应满足晶带定律

$$h_i u + k_i v + l_i w = 0, i = 1, 2, 3, \tag{5.5}$$

其中$[uvw]$是与入射电子束平行但方向相反的点阵方向。在标定电子衍射斑点的指数时，应注意(5.4)及(5.5)所规定的自洽关系。电子衍射图常用$[uvw]$或$(uvw)^*$表示。

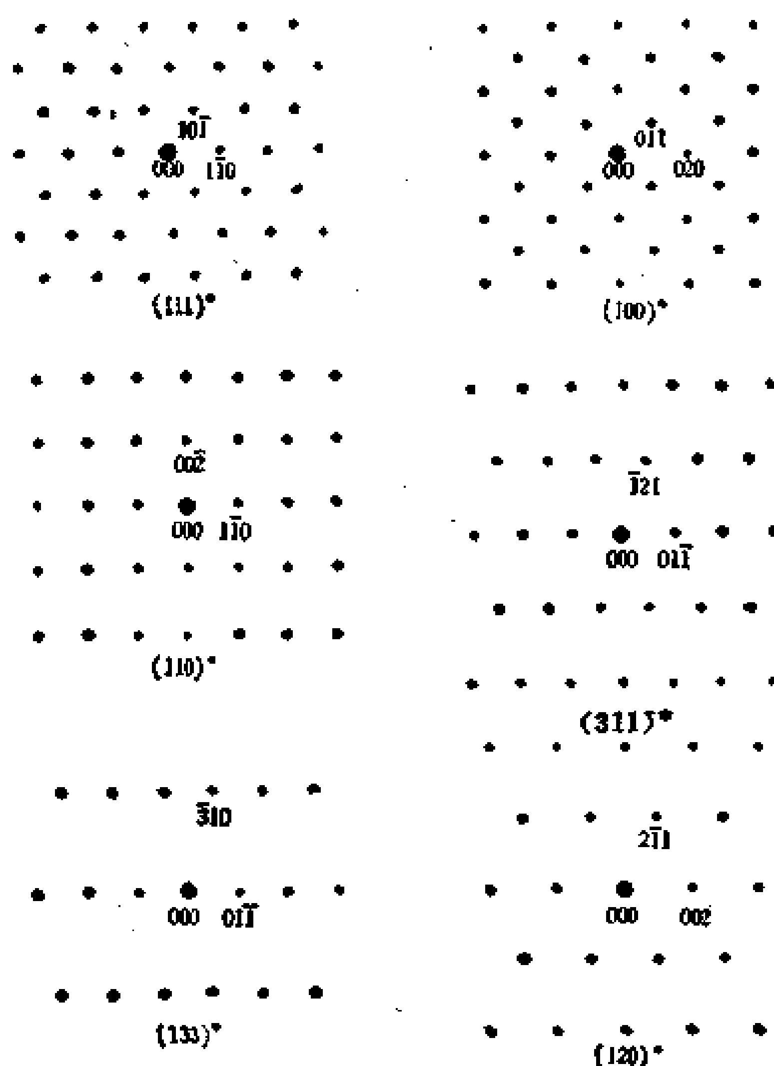


图 5.2　体心立方晶体的低指数晶带电子衍射图

图 5.2 及 5.3 是体心立方及面心立方晶体的一些低指数倒易点阵平面或电子衍射图，表 5.1 及 5.2 是[uvw]在[777]范围内倒易点阵平面或电子衍射图的特征几何参数（关于这些参数的计算方法见 5.3.1 节）. 给予立方晶体这样详尽阐述的原因是，它只有一个待定的点阵常数 a，而 R_2 与 R_1 的比值 G_2/G_1 及它们之间的夹角 ϕ (PHI) 都与 a 无关，绘制的标准衍射图及表适用于所有立方晶体，使用起来比较方便. 对于两个点阵常数不同的立方晶体，它们的电子衍射图是相似的，只要选两个距中心最近的衍射斑点，测量它们到中心的距离

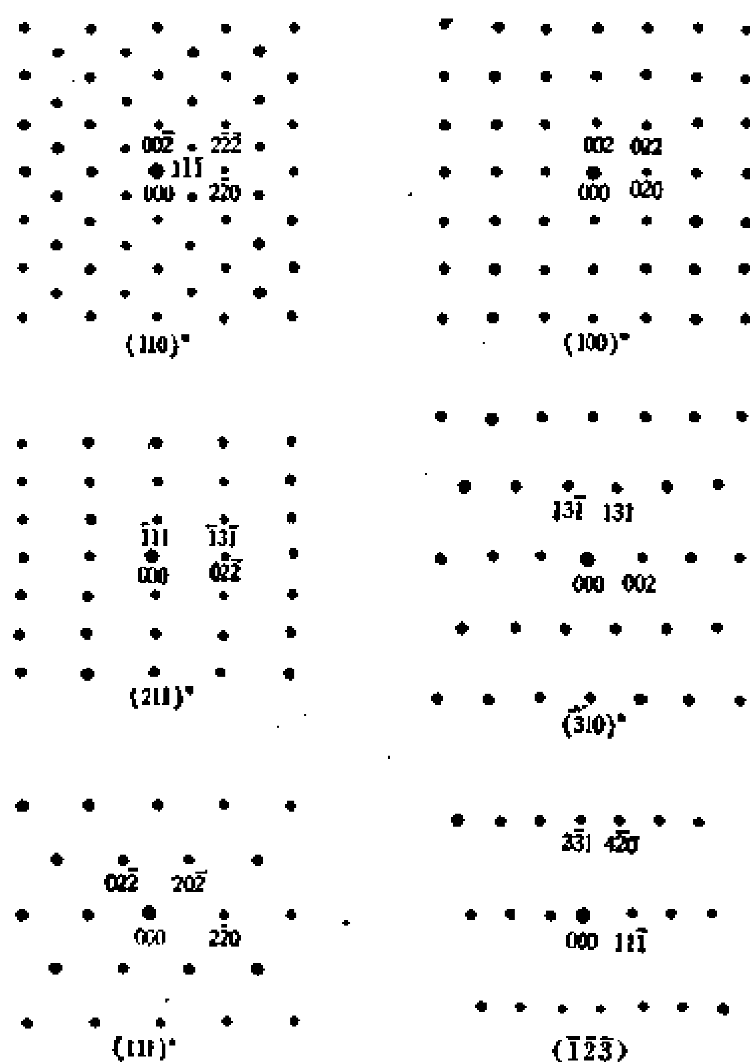


图 5.3 面心立晶方体的低指数晶带电子衍射图

表 5.1 体心立方点阵的倒易点阵平面基本数据($0\leqslant u\leqslant v\leqslant w\leqslant 7$)

N	$G2:G1$	$G3:G1$	PHI	u	v	w	h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h	k	l	$GX:G1$	$GX:G2$	$GY:G1$
1	1.000	1.000	120.00	1	1	1	1	0	−1	−1	−1	0	1	1	0	0.666	0.333	0.333
2	1.000	1.195	73.40	2	4	5	3	1	−2	−1	3	−2	2	3	−3	0.878	0.677	0.677
3	1.000	1.291	80.41	1	3	5	2	1	−1	−1	2	−1	1	2	−1	0.743	0.542	0.542
4	1.000	1.414	90.00	0	0	1	1	1	0	−1	1	0	0	1	1	0.500	0.500	0.500
5	1.048	1.140	67.58	3	6	7	4	−2	0	3	2	−3	3	1	−2	0.223	0.692	0.725
6	1.080	1.224	72.02	2	3	5	2	2	−2	−2	3	−1	1	3	−2	0.869	0.394	0.426
7	1.080	1.471	90.00	1	4	5	2	2	−2	−3	2	−1	−1	3	−2	0.667	0.785	0.848
8	1.095	1.183	68.58	1	3	4	3	−1	0	2	2	−2	2	1	−1	0.269	0.577	0.632
9	1.134	1.195	67.80	1	2	7	3	2	−1	−1	4	−1	2	3	−1	0.778	0.351	0.399
10	1.195	1.253	68.98	3	4	6	−2	3	−1	−4	0	2	−1	1	0	0.312	0.106	0.127
11	1.195	1.558	90.03	3	5	6	−1	3	−2	−4	0	2	−1	2	−1	0.642	0.100	0.120
12	1.195	1.463	83.11	2	4	7	1	3	−2	−4	2	0	−2	3	−1	0.551	0.644	0.770
13	1.224	1.224	65.91	0	1	2	2	0	0	1	2	−1	1	1	0	0.300	0.400	0.489
14	1.290	1.414	75.03	1	2	3	−1	2	−1	−3	0	1	−1	1	0	0.429	0.214	0.276
15	1.291	1.527	97.41	1	3	7	1	2	−1	−3	1	0	−1	1	0	0.237	0.423	0.546
16	1.341	1.414	107.34	1	2	6	0	3	−1	−4	−1	1	−1	1	0	0.402	0.256	0.343
17	1.354	1.472	75.75	1	5	6	−2	−2	2	3	−3	2	0	−1	1	0.274	0.177	0.240
18	1.362	1.603	83.98	4	5	7	−2	3	−1	−4	−1	3	−1	1	0	0.344	0.088	0.121
19	1.414	1.732	90.00	0	1	1	0	1	−1	−2	0	0	−1	1	0	0.500	0.500	0.707
20	1.414	1.483	106.43	1	3	6	3	−1	0	0	4	−2	1	2	−1	0.326	0.565	0.799
21	1.414	1.612	81.87	2	3	6	3	0	−1	0	4	−2	2	1	−1	0.653	0.234	0.331
22	1.463	1.603	78.76	4	6	7	−1	3	−2	−5	1	2	−1	2	−1	0.619	0.084	0.123
23	1.472	1.581	76.91	3	4	7	2	2	−2	−3	4	−1	1	3	−2	0.905	0.283	0.417
24	1.472	1.779	90.00	2	5	7	2	2	−2	−4	3	−1	−1	2	−1	0.333	0.423	0.622
25	1.527	1.527	109.10	1	5	7	2	1	−1	−3	2	−1	−1	2	−1	0.507	0.680	0.038

26	1.527	1.732	96.26	3	5	7	−1	2	−1	−3	−1	2	−1	1	0	0.530	0.180	0.276
27	1.527	1.825	90.00	1	2	4	2	1	−1	−2	3	−1	1	2	−1	0.833	0.357	0.545
28	1.581	1.870	90.00	0	1	3	2	0	0	0	3	−1	1	2	−1	0.500	0.300	0.474
29	1.583	1.685	102.15	1	6	7	2	2	−2	−5	2	−1	1	1	0	0.618	0.848	1.343
30	1.612	1.897	90.00	2	5	6	−3	0	1	1	−4	3	−3	3	−2	0.100	0.269	0.434
31	1.732	1.732	73.22	1	1	3	−1	1	0	−2	−1	1	−1	0	1	0.273	0.454	0.787
32	1.825	1.914	79.48	2	3	4	−1	2	−1	−4	0	2	−1	1	0	0.448	0.155	0.283
33	1.825	2.081	90.00	1	2	5	1	2	−1	−4	2	0	−1	1	0	0.167	0.300	0.547
34	1.870	1.871	74.50	0	2	3	2	0	0	1	3	−2	1	2	−1	0.192	0.615	0.151
35	1.895	2.048	83.99	2	6	7	3	1	0	2	4	−4	2	3	−3	0.146	0.769	0.458
36	2.121	2.121	76.37	0	1	4	2	0	0	1	4	−1	1	1	0	0.382	0.235	0.499
37	2.235	2.235	77.07	1	3	3	0	1	−1	−3	1	0	−1	1	0	0.316	0.368	0.823
38	2.380	2.449	81.95	3	4	5	−1	2	−1	−5	0	3	−1	1	0	0.460	0.120	0.285
39	2.449	2.645	90.00	1	1	2	−1	1	0	−2	−2	2	−1	0	1	0.500	0.333	0.816
40	2.449	2.516	97.82	1	4	6	2	1	−1	−4	4	−2	−1	2	−1	0.302	0.405	0.993
41	2.549	2.738	90.00	0	1	5	2	0	0	0	5	−1	1	1	0	0.500	0.192	0.490
42	2.549	2.549	101.30	0	3	4	2	0	0	−1	4	−3	1	3	−2	0.860	0.720	1.835
43	2.645	2.645	79.11	1	1	5	−1	1	0	−3	2	1	−2	−1	1	0.185	0.629	1.665
44	2.645	2.708	97.23	2	3	7	2	1	−1	−4	−5	−1	1	2	−1	0.903	0.209	0.554
45	2.707	2.886	90.00	1	4	7	−1	2	−1	−6	−2	2	−3	1	0	0.833	0.363	0.984
46	2.738	2.738	79.48	0	2	5	2	0	0	1	5	−2	2	3	−1	0.707	0.586	1.605
47	2.915	3.082	90.00	0	3	5	2	0	0	0	5	−3	1	2	−1	0.500	0.382	1.114
48	2.943	2.999	83.49	4	5	6	−1	2	−1	−6	0	4	−1	1	0	0.467	0.097	0.286
49	3.000	1.162	90.00	1	2	2	0	1	−1	−4	1	1	−1	1	0	0.500	0.277	0.833
50	3.082	1.082	80.67	0	1	6	2	0	0	1	6	−1	1	1	0	0.419	0.162	0.499

续表 5.1

N	G2:G1	G3:G1	PHI	u	v	w	h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h	k	l	GX:G1	GX:G2	GY:G1
51	3.240	3.240	98.87	0	4	5	2	0	0	−1	5	−4	1	4	−3	0.890	0.780	2.259
52	3.316	3.316	81.33	3	3	5	−1	1	0	−3	−2	−3	−1	0	1	0.372	0.255	0.848
53	3.511	3.558	84.55	5	6	7	−1	2	−1	−7	0	5	−1	1	0	0.473	0.081	0.287
54	3.535	3.674	90.00	0	1	7	2	0	0	0	7	−1	1	1	0	0.500	0.140	0.495
55	3.605	3.605	82.03	1	1	7	−1	1	0	−4	−3	1	−3	−2	1	0.137	0.725	2.615
56	3.605	3.605	97.96	1	5	5	0	1	−1	−5	0	1	−3	1	0	0.804	0.607	2.191
57	3.674	3.674	82.19	0	2	7	2	0	0	1	7	−2	1	4	−1	0.217	0.566	2.079
58	3.808	3.937	90.00	0	3	7	2	0	0	0	7	−3	1	5	−2	0.500	0.706	2.691
59	3.872	3.872	82.58	3	5	5	0	1	−1	−5	2	−1	−1	1	0	0.390	0.220	0.853
60	3.936	3.937	82.72	0	5	6	2	0	0	1	6	−5	0	5	−4	0.090	0.819	3.227
61	4.062	4.062	82.93	0	4	7	2	0	0	1	7	−4	1	2	−1	0.362	0.277	1.125
62	4.122	4.242	90.00	2	2	3	−1	1	0	−3	−3	4	−1	0	1	0.500	0.205	0.848
63	4.123	4.123	83.03	3	3	7	−1	1	0	−4	−3	3	−3	−1	2	0.701	0.597	2.461
64	4.242	4.358	90.00	1	1	4	−1	1	0	−4	−4	2	−2	−1	1	0.500	0.388	1.649
65	4.301	4.416	90.00	0	5	7	2	0	0	0	7	−5	1	3	−2	0.500	0.418	1.801
66	4.638	4.640	96.10	0	6	7	2	0	0	−1	7	−6	1	6	−5	0.923	0.846	3.927
67	4.690	4.795	90.00	2	3	3	0	1	−1	−6	2	2	−1	1	0	0.500	0.181	0.852
68	4.999	4.999	95.73	1	7	7	0	1	−1	−7	0	1	−5	1	0	0.859	0.717	3.585
69	5.000	5.000	84.26	5	5	7	−1	1	0	−4	−3	5	−1	0	1	0.414	0.171	0.858
70	5.196	5.196	95.50	3	7	7	0	1	−1	−7	−1	2	−4	1	1	0.291	0.579	3.010
71	5.567	5.567	95.15	5	7	7	0	1	−1	−7	2	3	−1	1	0	0.577	0.154	0.860
72	5.744	5.830	90.00	2	2	5	−1	1	0	−5	−5	4	−4	−3	3	0.500	0.712	4.090
73	5.744	5.830	90.00	1	4	4	0	1	−1	−8	1	1	−3	1	0	0.500	0.378	2.175
74	5.830	5.916	90.00	3	3	4	−1	1	0	−4	−4	6	−1	0	1	0.500	0.147	0.857
75	6.163	6.244	90.00	1	1	6	−1	1	0	−6	−6	2	−3	−2	1	0.500	0.421	2.595

76	6.403	6.480	90.00	3	4	4	0	1	−1	−8	3	3	−1	1	0	0.500	0.134	0.858
77	7.346	7.413	90.00	2	5	5	0	1	−1	−10	2	2	−7	2	1	0.498	0.703	5.171
78	7.549	7.615	90.00	2	2	7	−1	1	0	−7	−7	4	−2	−1	1	0.500	0.219	1.655
79	7.549	7.615	90.00	4	4	5	−1	1	0	−5	−5	8	−1	0	1	0.500	0.114	0.860
80	8.124	8.185	90.00	4	5	5	0	1	−1	−10	4	4	−1	1	0	0.501	0.106	0.861
81	8.543	8.601	90.00	1	6	6	0	1	−1	−12	1	1	−5	1	0	0.500	0.417	3.569
82	8.999	9.055	90.00	4	4	7	−1	1	0	−7	−7	8	−3	−2	3	0.500	0.364	3.277
83	9.273	9.327	90.00	5	5	8	−1	1	0	−6	−6	10	−1	0	1	0.500	0.093	0.862
84	9.849	9.899	90.00	5	6	6	0	1	−1	−12	5	5	−1	1	0	0.500	0.087	0.863
85	10.100	10.149	90.00	2	7	7	0	1	−1	−14	2	2	−3	1	0	0.500	0.215	2.178
86	10.674	10.720	90.03	4	7	7	0	1	−1	−14	4	4	−5	2	1	0.500	0.359	3.839
87	11.000	11.045	90.00	6	6	7	−1	1	0	−7	−7	12	−1	0	1	0.500	0.078	0.863
88	11.576	11.619	90.00	6	7	7	0	1	−1	−14	6	6	−1	1	0	0.500	0.074	0.863

表 5.2 面心立方点阵的倒易点阵平面基本数据($0\leqslant u\leqslant v\leqslant w\leqslant 7$)

N	$G2:G1$	$G3:G1$	PHI	u	v	w	h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h	k	l	$GX:G1$	$GY:G2$	$GY:G1$
1	1.000	1.000	120.00	1	1	1	2	0	−2	−2	2	0	1	1	−1	0.666	0.333	0.333
2	1.000	1.026	118.27	3	5	6	−3	3	−1	−1	−3	3	−3	1	1	0.843	0.557	0.557
3	1.000	1.054	116.38	2	5	6	−4	4	−2	−2	−4	4	−5	1	1	0.915	0.684	0.684
4	1.000	1.095	66.42	1	2	4	0	−4	2	4	−2	0	3	−3	1	0.405	0.738	0.738
5	1.000	1.154	109.47	0	1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	1	0.500	0.500	0.500
6	1.000	1.291	80.41	1	3	5	−4	−2	2	2	−4	2	−1	−1	1	0.314	0.114	0.114
7	1.000	1.348	84.78	1	2	5	−3	−1	1	1	−3	1	−1	−1	1	0.433	0.233	0.233
8	1.000	1.414	90.00	0	0	1	0	2	0	−2	0	0	−1	1	1	0.500	0.500	0.500
9	1.026	1.357	84.11	3	6	7	1	3	−3	−4	2	0	−3	3	−1	0.383	0.861	0.884
10	1.054	1.374	96.04	2	6	7	−2	−4	4	6	−2	0	−1	−3	3	0.730	0.073	0.077
11	1.095	1.341	100.51	2	3	4	4	0	−2	−2	4	−2	1	1	−1	0.345	0.224	0.245
12	1.123	1.357	79.20	5	6	7	3	1	−3	−2	4	−2	1	3	−3	0.673	0.554	0.623
13	1.172	1.172	115.24	1	1	4	−2	2	0	−1	−3	1	−1	−1	1	0.278	0.555	0.651
14	1.172	1.541	90.00	2	3	3	0	2	−2	−3	1	1	−2	2	0	0.500	0.727	0.852
15	1.201	1.247	111.70	4	6	7	4	2	−4	−6	4	0	1	3	−3	0.767	0.351	0.422
16	1.224	1.472	97.82	1	4	6	4	2	−2	−4	4	−2	−1	5	−3	0.651	0.905	1.109
17	1.291	1.527	97.41	1	3	7	−2	−4	2	6	−2	0	3	−3	1	0.441	0.644	0.831
18	1.314	1.348	110.23	1	3	6	3	1	−1	−3	3	−1	−1	3	−1	0.457	0.804	1.057
19	1.314	1.477	78.02	3	4	5	3	−1	−1	1	3	−3	1	1	−1	0.180	0.340	0.446
20	1.341	1.414	72.65	1	2	6	4	−2	0	4	4	−2	5	1	−1	0.671	0.573	0.768
21	1.341	1.673	90.00	2	4	5	4	−2	0	2	4	−4	1	1	−1	0.100	0.277	0.372
22	1.348	1.566	82.24	1	2	7	−1	−3	1	4	−2	0	1	−3	1	0.741	0.426	0.574
23	1.414	1.612	98.13	2	3	6	0	−4	2	6	0	−2	5	−1	−1	0.265	0.826	1.168
24	1.471	1.683	83.49	4	5	6	−2	4	−2	−6	0	4	−5	3	1	0.734	0.597	0.879
25	1.477	1.566	104.25	2	3	7	−1	3	−1	−4	−2	2	−2	2	0	0.839	0.306	0.452

26	1.477	1.783	90.00	1	4	7	−3	−1	1	2	−4	2	−1	−1	1	0.455	0.166	0.246
27	1.527	1.527	109.10	1	5	7	−4	−2	2	6	−4	2	−1	−1	1	0.373	0.080	0.122
28	1.527	1.732	96.26	3	5	7	−2	4	−2	−6	−2	4	5	−1	3	0.133	0.795	1.214
29	1.541	1.837	90.00	1	1	6	−2	2	0	−3	−3	1	−3	−1	1	0.500	0.684	1.054
30	1.541	1.541	71.07	3	3	4	−2	2	0	−3	−1	3	−2	0	2	0.206	0.588	0.906
31	1.581	1.581	108.43	1	2	2	0	2	−2	−4	0	2	−3	1	1	0.389	0.777	1.229
32	1.612	1.673	75.64	3	4	6	4	0	−2	0	6	−4	1	1	−1	0.238	0.155	0.251
33	1.633	1.914	90.00	1	1	2	1	1	−1	−2	2	0	0	2	0	0.667	0.500	0.816
34	1.658	1.658	72.46	0	1	3	−2	0	0	−1	−3	1	−1	−1	1	0.300	0.400	0.663
35	1.673	1.843	96.86	2	4	7	−4	2	0	−2	−6	4	−1	−1	1	0.145	0.224	0.375
36	1.732	1.732	106.78	1	1	3	−2	2	0	−2	−4	2	−1	−1	1	0.182	0.363	0.629
37	1.783	1.809	104.76	4	5	7	3	−1	−1	−1	5	−3	1	1	−1	0.389	0.255	0.455
38	1.837	2.091	90.00	2	5	5	0	2	−2	−5	1	1	−4	2	0	0.500	0.814	1.496
39	2.091	2.091	76.17	4	5	5	0	2	−2	−5	3	1	−2	2	0	0.288	0.424	0.887
40	2.121	2.121	76.37	2	2	3	−2	2	0	−4	−2	4	−3	−1	3	0.147	0.705	1.497
41	2.235	2.235	102.92	1	3	3	0	2	−2	−6	0	2	−5	1	1	0.421	0.842	1.882
42	2.236	2.449	90.00	0	1	2	−2	0	0	0	−4	2	−1	−1	1	0.500	0.300	0.670
43	2.318	2.524	90.00	5	5	6	−2	2	0	−3	−3	5	−2	0	2	0.500	0.372	0.862
44	2.516	2.582	82.39	1	2	3	1	1	−1	−3	3	−1	−1	3	−1	0.786	0.642	1.617
45	2.524	2.715	90.00	2	7	7	0	2	−2	−7	1	1	−6	2	0	0.500	0.862	2.178
46	2.598	2.598	78.91	0	1	5	−2	0	0	−1	−5	1	−1	−3	1	0.192	0.615	1.598
47	2.645	2.645	100.89	1	1	5	−2	2	0	−4	−6	2	−3	−1	1	0.704	0.407	1.077
48	2.715	2.715	79.39	4	7	7	0	2	−2	−7	3	1	−3	3	−1	0.781	0.438	1.191
49	2.894	3.061	90.00	6	7	7	0	2	−2	−7	3	3	−2	2	0	0.500	0.298	0.863
50	2.915	2.915	80.13	2	2	5	−2	2	0	−6	−4	4	−3	1	1	0.894	0.212	0.618

续表 5.2

N	$G2:G1$	$G3:G1$	PHI	u	v	w	h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h	k	l	$GX:G1$	$GY:G2$	$GY:G1$
51	2.915	2.915	80.13	1	4	4	0	2	−2	−8	2	0	−7	3	−1	0.561	0.878	2.562
52	2.958	2.958	80.27	0	3	5	−2	0	0	−1	−5	3	−1	−1	1	0.382	0.235	0.696
53	3.240	3.240	98.87	3	4	4	0	2	−2	−8	2	4	−5	3	1	0.817	0.634	2.054
54	3.316	3.316	81.33	3	3	5	−2	2	0	−6	−4	6	−5	−3	5	0.093	0.813	2.699
55	3.415	3.464	95.59	1	3	4	1	1	−1	−5	3	−1	−3	3	−1	0.577	0.730	2.496
56	3.570	3.570	81.96	0	1	7	−2	0	0	−1	−7	1	−1	−5	1	0.140	0.720	2.570
57	3.605	3.605	97.97	1	1	7	−2	2	0	−6	−8	2	−3	−3	1	0.216	0.431	1.555
58	3.605	3.605	97.97	1	5	5	0	2	−2	−10	0	2	−9	1	1	0.451	0.901	3.251
59	3.605	3.741	90.00	0	2	3	−2	0	0	0	−6	4	−1	−1	1	0.500	0.192	0.693
60	3.807	3.807	97.54	2	2	7	−2	2	0	−6	−8	4	−5	−5	3	0.360	0.719	2.738
61	3.807	3.807	82.46	4	4	5	−2	2	0	−6	−4	8	−5	−1	5	0.693	0.614	2.338
62	3.840	3.840	82.52	0	3	7	−2	0	0	−1	−7	3	−2	−4	2	0.707	0.586	2.251
63	3.873	3.873	97.41	3	5	5	0	2	−2	−10	2	4	−3	1	1	0.153	0.305	1.181
64	4.123	4.123	83.03	3	3	7	−2	2	0	−8	−6	6	−3	1	1	0.925	0.149	0.615
65	4.123	4.163	85.36	2	3	5	1	1	−1	−5	5	−1	−1	3	−1	0.868	0.394	1.627
66	4.123	4.242	90.00	0	1	4	2	0	0	0	8	−2	1	5	−1	0.500	0.617	2.546
67	4.300	4.301	96.67	1	6	6	0	2	−2	−12	0	2	−11	1	1	0.459	0.917	3.947
68	4.320	4.434	90.00	1	4	5	1	1	−1	−6	4	−2	−4	4	−2	0.667	0.785	3.394
69	4.330	4.330	83.37	0	5	7	−2	0	0	−1	−7	5	−1	−1	1	0.419	0.162	0.702
70	4.527	4.527	83.66	4	4	7	−2	2	0	−8	−6	8	−7	−5	7	0.068	0.864	3.912
71	4.948	4.949	84.22	5	6	6	0	2	−2	−12	6	4	−7	5	1	0.704	0.587	2.909
72	4.999	4.999	84.26	1	7	7	0	2	−2	−14	2	0	−13	3	−1	0.536	0.929	4.646
73	5.000	5.000	84.26	5	5	7	−2	2	0	−8	−6	10	−3	−1	3	0.354	0.292	1.464
74	5.000	5.099	90.00	0	3	4	−2	0	0	0	−8	6	−1	−1	1	0.500	0.140	0.700
75	5.196	5.196	84.48	3	7	7	0	2	−2	−14	4	2	−9	3	1	0.177	0.644	3.350

76	5.259	5.291	86.36	1	5	6	1	1	−1	−7	5	−3	−5	5	−3	0.726	0.822	4.326
77	5.385	5.477	90.00	0	2	5	−2	0	0	0	−10	4	−1	−7	3	0.500	0.706	3.807
78	5.522	5.522	84.81	6	6	7	−2	2	0	−8	−6	12	−5	−3	7	0.211	0.578	3.194
79	5.567	5.568	95.14	5	7	7	0	2	−2	−14	4	6	−11	5	3	0.895	0.788	4.390
80	5.744	5.773	86.67	3	4	7	1	1	−1	−7	7	−1	−1	3	−1	0.905	0.283	1.630
81	5.887	5.972	90.00	2	5	7	1	1	−1	−8	6	−2	−3	3	−1	0.333	0.423	2.491
82	6.082	6.163	90.00	0	1	6	2	0	0	0	12	−2	1	7	−1	0.503	0.581	3.536
83	6.191	6.218	93.08	1	6	7	1	1	−1	−9	5	−3	−7	5	−3	0.616	0.848	5.255
84	6.403	6.481	90.00	0	4	5	−2	0	0	0	−10	8	−1	−1	1	0.500	0.109	0.702
85	7.280	7.348	90.03	0	2	7	2	0	0	0	14	−4	1	11	−3	0.498	0.782	5.699
86	7.810	7.874	90.00	0	5	6	−2	0	0	0	−12	10	−1	−1	1	0.500	0.090	0.704
87	8.062	8.124	90.00	0	4	7	2	0	0	0	14	−8	1	9	−5	0.499	0.638	5.147
88	9.220	9.274	90.00	0	6	7	−2	0	0	0	−14	12	−1	−1	1	0.500	0.076	0.704

表 5.3 六角密堆晶体(轴比 $c/a=1.63$)倒易点阵平面的基本数据

N	$G2:G1$	$G3:G1$	PHI	u	v	w	h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h	k	l	$GX:G1$	$GY:G2$	$GY:G1$
1	1.000	1.000	60.00	0	0	1	0	1	0	−1	1	0	−1	1	1	0.001	0.998	0.998
2	1.000	1.188	107.11	2	4	1	1	−1	2	1	0	−2	1	0	−1	0.205	0.795	0.795
3	1.000	1.288	99.82	1	2	1	−1	0	1	1	−1	1	0	0	1	0.265	0.264	0.264
4	1.018	1.328	97.69	2	5	4	1	−2	2	2	0	−1	1	−1	1	0.532	0.237	0.242
5	1.037	1.294	101.11	3	−4	1	1	1	1	−1	0	3	0	0	1	0.138	0.264	0.274
6	1.045	1.045	61.44	1	2	3	2	−1	0	1	1	−1	1	0	0	0.352	0.296	0.309
7	1.080	1.100	116.23	1	−5	2	1	−1	−3	1	1	2	1	0	0	0.392	0.524	0.566
8	1.080	1.435	92.82	3	−5	1	1	0	−3	1	1	2	1	0	−2	0.768	0.125	0.135
9	1.085	1.085	62.58	3	−3	1	−1	−1	0	0	−1	−3	0	−1	−2	0.152	0.696	0.755
10	1.085	1.475	90.00	3	−3	2	−1	−1	0	1	−1	−3	0	−1	−1	0.500	0.380	0.412
11	1.121	1.298	75.25	1	5	3	2	−1	1	1	1	−2	1	0	0	0.378	0.277	0.311
12	1.132	1.132	63.79	0	1	1	−1	0	0	0	−1	1	−1	0	1	0.864	0.272	0.308
13	1.136	1.377	100.00	2	−5	4	−2	0	1	1	−2	−3	0	−1	−1	0.259	0.463	0.526
14	1.142	1.460	85.69	1	3	4	−1	−1	1	2	−2	1	0	−1	1	0.520	0.265	0.302
15	1.172	1.172	64.77	2	4	3	2	−1	0	1	1	−2	2	0	−1	0.694	0.611	0.716
16	1.194	1.557	90.00	1	2	4	2	−1	0	0	2	−1	1	0	0	0.500	0.233	0.278
17	1.242	1.289	110.79	2	5	1	−1	0	2	2	−1	1	0	0	1	0.346	0.184	0.229
18	1.242	1.419	77.69	1	4	2	0	−1	2	2	−1	1	1	−1	2	0.627	0.521	0.647
19	1.287	1.600	87.81	1	3	1	−1	0	1	1	−1	2	0	0	1	0.207	0.258	0.333
20	1.295	1.411	74.66	3	−5	2	1	1	1	−1	1	4	0	1	3	0.508	0.600	0.777
21	1.295	1.564	95.06	4	−5	1	1	1	1	−1	0	4	0	0	1	0.110	0.212	0.274
22	1.298	1.512	98.86	2	−5	3	1	1	1	−2	1	3	0	1	2	0.706	0.388	0.505
23	1.302	1.403	106.19	2	−4	5	−1	2	2	−2	−1	0	−2	0	1	0.430	0.806	1.050
24	1.328	1.519	80.15	3	−4	5	−2	1	2	−1	−2	−1	−1	−1	0	0.230	0.588	0.781
25	1.354	1.354	68.35	4	−4	1	−1	−1	0	0	−1	−4	0	−1	−3	0.118	0.763	1.033

26	1.392	1.608	82.73	2	-4	1	-1	0	2	-1	-1	-2	-1	-1	-1	0.293	0.836	1.165
27	1.411	1.574	79.50	1	-5	4	-1	-1	-1	2	-2	-3	0	-1	-1	0.486	0.219	0.309
28	1.419	1.613	81.67	1	5	2	1	-1	2	2	0	-1	1	0	0	0.142	0.452	0.642
29	1.435	1.516	74.62	4	-5	3	-1	1	3	-2	-1	1	-2	0	3	0.747	0.664	0.954
30	1.458	1.458	69.95	0	2	1	-1	0	0	0	-1	2	-1	0	1	0.850	0.300	0.438
31	1.460	1.489	71.75	1	3	5	1	-2	1	3	-1	0	2	-2	1	0.819	0.396	0.578
32	1.475	1.782	90.00	3	-3	4	-1	-1	0	2	-2	-3	1	-2	-2	0.500	0.717	1.059
33	1.489	1.573	104.42	1	4	5	-1	-1	1	3	-2	1	0	-1	1	0.621	0.211	0.314
34	1.530	1.827	90.00	1	2	2	0	-1	1	2	-1	0	1	-1	1	0.610	0.499	0.764
35	1.557	1.557	71.28	1	2	5	2	-1	0	1	2	-1	1	0	0	0.404	0.191	0.298
36	1.581	1.581	71.58	4	-4	3	-1	-1	0	1	-2	-4	0	-1	-1	0.361	0.277	0.439
37	1.612	1.850	93.15	2	-5	1	-1	0	2	-1	-1	-3	-1	-1	-2	0.252	0.856	1.380
38	1.636	1.636	72.23	5	-5	1	-1	-1	0	0	-1	-5	0	-1	-4	0.097	0.806	1.320
39	1.636	1.917	90.00	5	-5	2	-1	-1	0	1	-1	-5	0	-1	-2	0.500	0.412	0.674
40	1.645	1.645	72.32	2	4	5	2	-1	0	1	2	-2	1	1	-1	0.208	0.584	0.962
41	1.660	1.794	80.68	1	4	1	-1	0	1	1	-1	3	0	0	1	0.160	0.223	0.370
42	1.753	1.851	79.35	3	-4	2	0	1	2	-2	0	3	-1	0	2	0.115	0.552	0.968
43	1.782	1.782	73.72	3	-3	5	-1	-1	0	2	-3	-3	0	-2	-1	0.810	0.380	0.678
44	1.794	1.827	104.17	1	3	2	1	-1	1	1	1	-2	1	0	0	0.585	0.443	0.795
45	1.811	2.069	90.00	0	1	2	-1	0	0	1	-2	1	0	-1	1	0.500	0.542	0.983
46	1.814	1.954	82.54	2	-4	3	-1	1	2	-2	-1	0	-1	0	1	0.423	0.327	0.593
47	1.829	1.829	74.15	5	-5	3	-1	-1	0	1	-2	-5	0	-2	-3	0.692	0.616	1.126
48	1.850	2.089	90.90	1	-5	3	1	-1	-2	2	1	1	1	0	0	0.245	0.345	0.638
49	1.879	1.879	74.58	0	3	1	-1	0	0	0	-1	3	-1	0	1	0.871	0.257	0.484
50	1.885	2.133	90.00	0	1	0	0	0	-1	-1	0	0	-1	1	0	0.000	0.500	0.942

续表 5.3

N	$G2:G1$	$G3:G1$	PHI	u	v	w	h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h	k	l	$GX:G1$	$GY:G2$	$GY:G1$
51	1.918	2.162	90.00	5	−5	4	−1	−1	0	2	−2	−5	0	−1	−1	0.500	0.218	0.418
52	1.958	1.958	75.21	4	−4	5	−1	−1	0	2	−3	−4	1	−3	−3	0.610	0.779	1.525
53	2.072	2.077	76.36	1	5	1	−1	0	1	1	−1	4	0	0	1	0.127	0.190	0.393
54	2.117	2.277	86.03	4	−5	2	−1	0	2	−1	−2	−3	−1	−1	0	0.640	0.451	0.955
55	2.257	2.419	93.08	2	5	2	−1	0	1	2	−2	3	1	−1	2	0.118	0.567	1.281
56	2.337	2.383	99.60	1	3	3	0	−1	1	3	−1	0	1	−1	1	0.742	0.338	0.791
57	2.345	2.346	77.70	0	4	1	−1	0	0	0	−1	4	−1	0	1	0.893	0.214	0.503
58	2.352	2.556	90.00	0	3	2	−1	0	0	1	−2	3	0	−1	2	0.500	0.576	1.355
59	2.403	2.499	96.31	3	−5	4	−1	1	2	−2	−2	−1	−1	0	1	0.565	0.247	0.594
60	2.419	2.503	83.07	1	−5	1	−1	0	1	−1	−1	−4	−1	−1	−3	0.267	0.836	2.024
61	2.518	2.691	91.11	1	4	3	1	−1	1	2	1	−2	1	0	0	0.405	0.310	0.782
62	2.698	2.689	79.33	0	1	3	−1	0	0	1	−3	1	0	−2	1	0.660	0.680	1.835
63	2.727	2.811	95.65	2	5	3	1	−1	1	2	1	−3	2	0	−1	0.733	0.639	1.744
64	2.834	2.834	79.85	0	5	1	−1	0	0	0	−1	5	−1	0	1	0.910	0.181	0.513
65	2.850	2.851	79.90	0	2	3	−1	0	0	1	−3	2	0	−1	1	0.322	0.357	1.018
66	2.933	2.995	96.22	2	−5	2	−1	0	1	0	−2	−5	0	−1	−2	0.091	0.439	1.289
67	3.095	3.184	85.93	1	4	4	0	−1	1	4	−2	1	1	−1	1	0.554	0.254	0.787
68	3.168	3.322	90.00	0	5	2	−1	0	0	1	−2	5	0	−1	3	0.500	0.570	1.806
69	3.245	3.309	84.84	3	−4	3	−1	0	1	0	−3	−4	0	−1	−1	0.082	0.303	0.984
70	3.265	3.414	90.00	1	2	0	0	0	1	2	−1	0	1	0	1	1.000	0.499	1.632
71	3.319	3.367	84.11	1	5	4	1	−1	1	3	1	−2	1	0	0	0.309	0.238	0.790
72	3.392	3.392	81.52	0	4	3	−1	0	0	1	−3	4	0	−2	3	0.650	0.700	2.374
73	3.504	3.644	90.00	0	1	4	−1	0	0	2	−4	1	1	−3	1	0.500	0.755	2.648
74	3.536	3.655	88.83	3	−5	3	−1	0	1	0	−3	−5	0	−2	−3	0.075	0.637	2.252
75	3.696	3.803	88.47	3	−4	4	0	1	1	−4	1	4	−1	1	2	0.803	0.265	0.982

76	3.746	3.746	82.33	0	5	3	-1	0	0	1	-3	5	0	-1	2	0.316	0.367	1.376
77	3.812	3.941	90.00	0	3	4	-1	0	0	2	-4	3	0	-1	1	0.500	0.264	1.008
78	3.851	3.879	95.81	2	5	5	0	-1	1	5	-2	0	3	-2	1	0.845	0.601	2.315
79	3.878	3.963	92.51	1	5	5	0	-1	1	3	-2	1	1	-1	1	0.645	0.203	0.789
80	4.100	4.156	86.23	1	-5	5	0	-1	-1	5	-2	-3	1	-1	-1	0.558	0.192	0.790
81	4.238	4.247	83.74	4	-5	4	-1	0	1	0	-4	-5	0	-1	-1	0.063	0.233	0.988
82	4.283	4.286	83.45	2	-5	5	0	1	1	-5	2	4	-2	1	2	0.240	0.408	1.749
83	4.363	4.476	90.00	0	5	4	-1	0	0	2	-4	5	1	-3	4	0.500	0.768	3.353
84	4.391	4.391	83.47	0	1	5	-1	0	0	2	-5	1	1	-4	1	0.599	0.803	3.526
85	4.461	4.508	93.73	3	-5	5	0	1	1	-5	1	4	-3	1	3	0.447	0.609	2.720
86	4.486	4.486	83.61	0	2	5	-1	0	0	2	-5	2	0	-2	1	0.797	0.405	1.820
87	4.640	4.641	83.82	0	3	5	-1	0	0	2	-5	3	1	-3	2	0.195	0.607	2.821
88	4.678	4.769	90.88	4	-5	5	0	1	1	-5	1	5	-1	1	2	0.844	0.210	0.983
89	4.848	4.848	84.08	0	4	5	-1	0	0	2	-5	4	0	-1	1	0.395	0.209	1.016
90	4.987	5.086	90.00	1	3	0	0	0	1	3	-1	0	1	0	1	1.000	0.357	1.781
91	6.797	6.870	90.00	1	4	0	0	0	1	4	-1	0	1	0	1	1.000	0.269	1.829
92	8.217	8.277	90.00	2	5	0	0	0	1	5	-2	0	3	-1	1	1.000	0.805	4.973
93	8.638	8.685	90.00	1	5	0	0	0	1	5	-1	0	1	0	1	1.000	0.214	1.851
94	10.494	10.542	90.00	1	-5	0	0	0	1	-5	-1	0	-4	-1	0	0.000	0.822	8.632
95	11.465	11.509	90.00	3	-4	0	0	0	1	-4	-3	0	-1	-1	0	0.000	0.283	3.254
96	11.771	11.813	90.00	2	-5	0	0	0	1	-5	-2	0	-2	-1	0	0.000	0.423	4.980
97	13.194	13.232	90.00	3	-5	0	0	0	1	-5	-3	0	-3	-2	0	0.000	0.622	9.212
98	14.722	14.755	90.00	4	-5	0	0	0	1	-5	-4	0	-1	-1	1	1.000	0.221	3.358

以及夹角，就可从表中查明衍射斑点的指数 $h_1k_1l_1$ 及 $h_2k_2l_2$，晶带轴指数[uvw]以及高阶劳厄带中 hkl 的坐标 GX,GY。

对于轴比 c/a 为 1.633 的六角密堆晶体，它的 R_2/R_1 与 ϕ 也有确定数值，不随点阵常数 a,c 变化。图 5.4 是这种晶体的一些低指数晶带的电子衍射图，表 5.3 列出其特征几何参数。

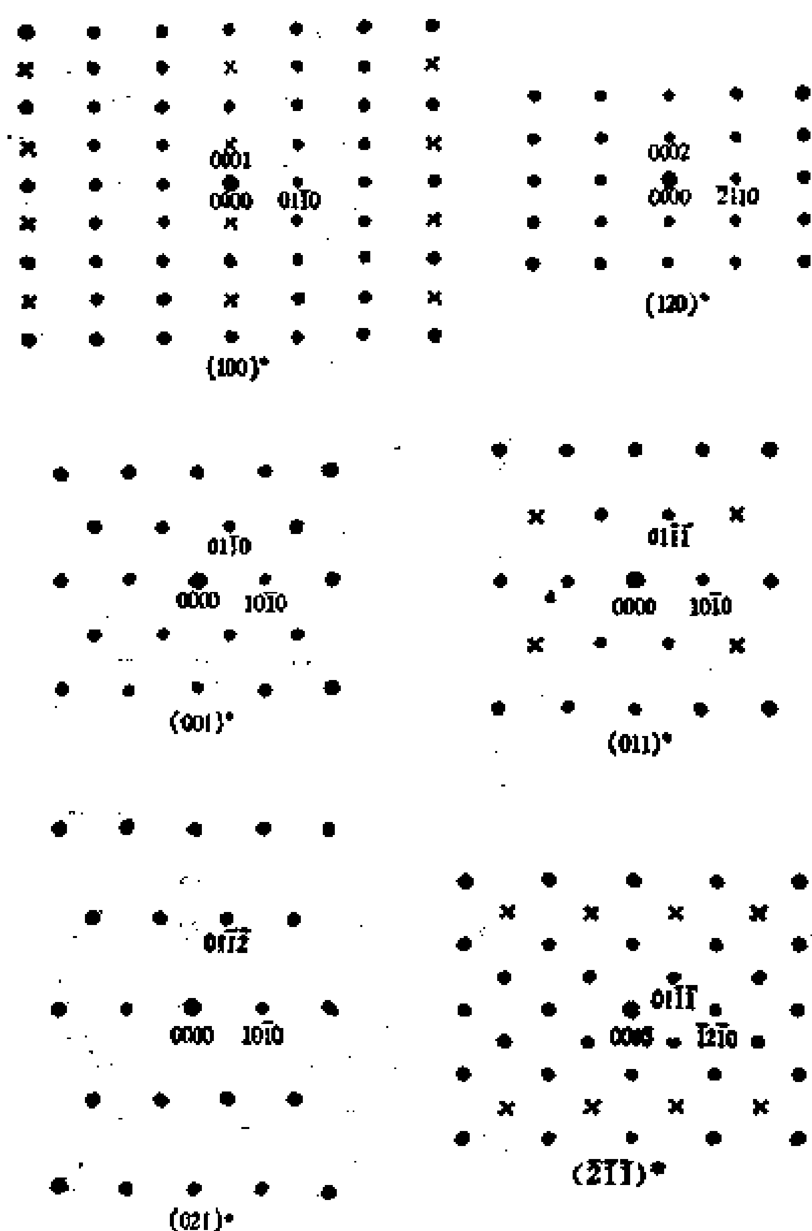


图 5.4 六角密堆晶体($c/a=\sqrt{8/3}$)的低指数晶带电子衍射图

对于其它晶系的晶体，则有必要根据晶体点阵常数绘制类似的图及表,不过一种图或表只适用于一种晶体。

5.2.2 对 称 性

从图 5.2—5.4 可以看出，电子衍射图显示明显的对称性,这也可以从倒易点阵平面的对称性加以分析。首先,像正空间中的布喇菲平面点阵只有 5 种一样(见 1.2.3 节)，倒易点阵平面以及电子衍射图的二维网格也只有 5 种，如表 5.4 中所列的平行四边形,矩形,有心矩形,四方形,六角形[1]。其次,若计及电子衍射斑点的强度,则还应赋予倒易阵点一定的权重，hkl 衍射的结构因数值越大，hkl 倒易阵点的权重也越大。这就需要考虑倒易点阵平面的二维点群关系。根据 1.2.2 节中的讨论,二维点群有 10 种

1　　2　　3　　4　　6

m　　mm　　$3m$　　$4mm$　　$6mm$

在电子衍射中，Friedel 定律一般成立，hkl 与 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射有相同的强度。在电子衍射分析中，这相当于在晶体中引入一个对称中心,而在二维电子衍射图中,这相当于添加一个二次旋转对称。因此在上述 10 种平面点群中,只有包括 2 次旋转轴的六种点群才能在电子衍射图中出现(见表 5.4)，这就是衍射中的二维劳厄群。

从这些典型的电子衍射图的对称性可以看出,围绕衍射图中心只有一定角度范围内的强度分布才是不包含任何对称操作在内的。例如这在 $6mm$ 的情况下是 30°,其它 330°范围内的衍射斑点的位置及强度都可以经 6 次旋转操作及 mm 镜面反映操作得出，而 6 则需要测量 60°范围内的衍射斑点强度。这些不包含对称操作的角度范围也在表 5.4 中注明。

表 5.4 电子衍射图的对称性[1]

电子衍射图的几何图形	五种二维倒易点阵平面	电子衍射图及相应的点群	可能属于晶系
平行四边形		2(180°)	三斜，单斜，正交，四角，六角，三角，立方
矩　　形		2mm(90°) 90°	单斜，正交，四角，六角，三角，立方
有心矩形		2mm(90°) 90°	单斜，正交，四角，六角，三角，立方
四　方　形		4(90°)　4mm(45°)	四角，立方

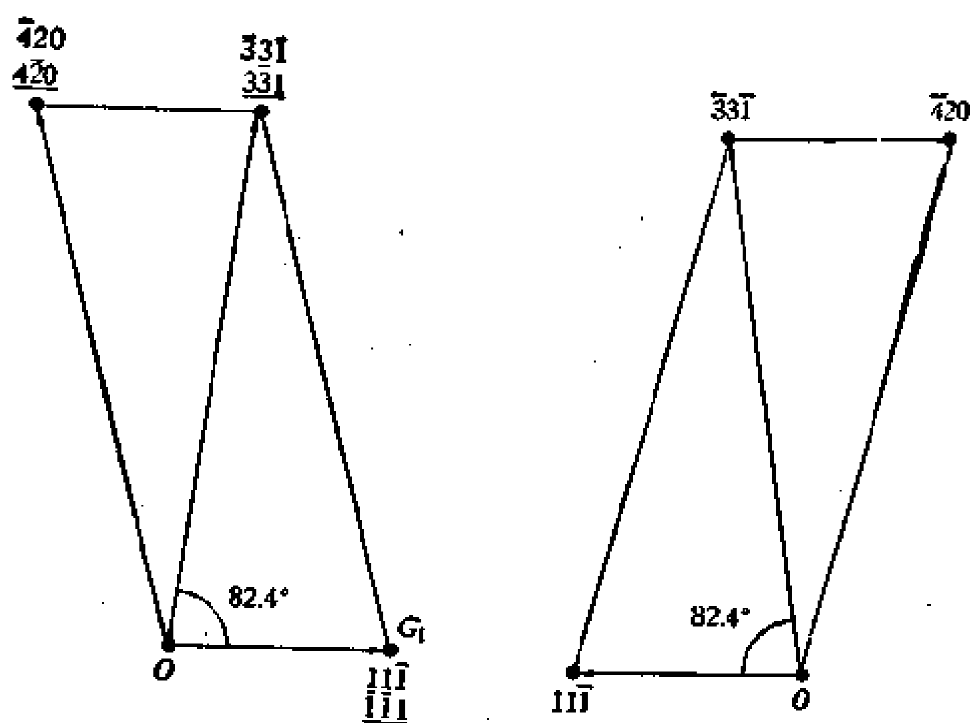
续表 5.4

电子衍射图的几何图形	五种二维倒易点阵平面	电子衍射图及相应的点群	可能属于晶系
正六角形		6(60°) 6 mm(30°)	六角，三角，立方

电子衍射图中附加的 2 次旋转对称给指数标定工作带来了所谓的 180°不唯一性[2-4]。一个衍射斑点的指数既可以标定为 hkl，也可以标定为 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$，它们有旋转 180°的对称关系。如果晶体的[uvw]本身就是 2 次旋转轴，我们无须区别 hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 两套不同指数，任选其中一套指数并不改变晶体取向。但是在[uvw]不是 2 次旋转轴的情况下，hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 这两套指数是有区别的，两种标法代表两种不同取向。换句话说，两种电子衍射图可以在绕[uvw]旋转 180°后重合，而晶体则否。这种 180°不唯一性在确定晶体取向工作中是必须加以考虑的一个因素(见 7.2.1 节)。

图 5.5a 中指数的两种标法，正负号正相反，都符合[123]晶带，这种不唯一性在(123)面上的极射赤面投影中表现得最明显(图 5.6)。属于[123]晶带的点阵平面的极都落在圆周上，一种取向用 hkl 标明，晶体绕[123]旋转 180°后用 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 标明。显然这两种取向的[123]晶带的点阵平面的极完全重合，无法区别。但是其它点阵平面的极却不重合，如100，010，001等，代表两种不同的晶体取向。

这种 180°不唯一性是不能从一个晶带的电子衍射图得



a. [123] 晶带衍射图的两种标法（180°不唯一性）　　b. [$\bar{1}\bar{2}\bar{3}$] 晶带衍射图，与 a 有镜象对称关系

图 5.5 〈123〉晶带的电子衍射图

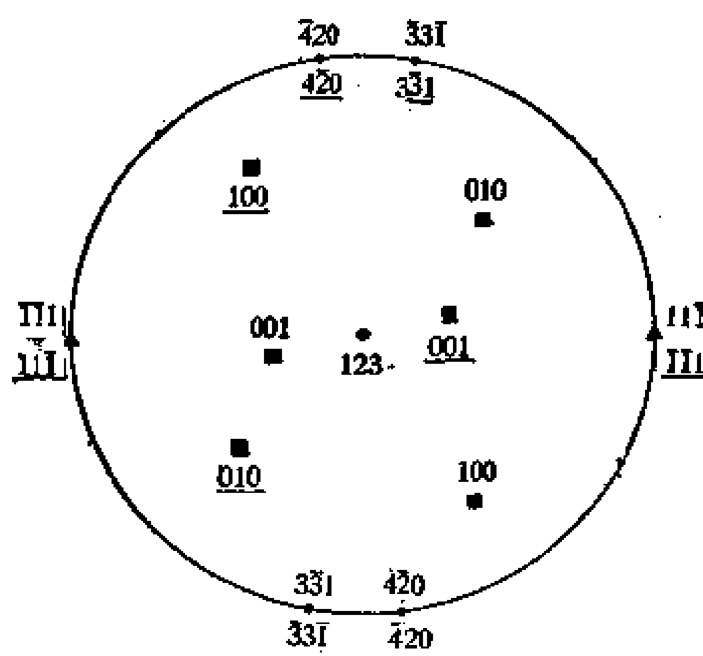


图 5.6 (123)面上的极射赤面投影图

到解决的，但由于反射球有一定的曲率，而晶膜又可能翘曲，有时在一张电子衍射底片上出现两个或多个相邻晶带的电子衍射图。图 5.7 是产生两个晶带电子衍射图的反射球构图。一个晶带的晶带轴是 $\boldsymbol{u}_1$，另一个是 $\boldsymbol{u}_2$，$\boldsymbol{r}_1^*$ 及 $\boldsymbol{r}_2^*$ 分别是这两个晶带中满足布喇格衍射条件的倒易矢量。由于反射球总是朝向入射电子束 $\boldsymbol{k}$ 凹的，两个电子衍射图出现在入射电子束的两侧，所以 $\boldsymbol{r}_1^*$ 与 $\boldsymbol{u}_2$，$\boldsymbol{r}_2^*$ 与 $\boldsymbol{u}_1$ 间的夹角都小于 90°。如果把 $-\boldsymbol{r}_1^*$ 的指数错选为 $\boldsymbol{r}_1^*$ 的指数，则 $-\boldsymbol{r}_1^*$ 与 $\boldsymbol{u}_2$ 间的夹角大于 90°。换句话说，$\boldsymbol{r}_1^* \cdot \boldsymbol{u}_2 < 0$，同理对 $\boldsymbol{r}_2^*$ 有 $\boldsymbol{r}_2^* \cdot \boldsymbol{u}_1 < 0$，这显然是不正确的。利用这一点可以解决 180° 不唯一性，从而完全标定电子衍射图。

此外还应注意电子衍射图有 $[uvw]$ 及 $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 的所谓左右手向指的区别，如图 5.5 中的 [123] 及 $[\bar{1}\bar{2}\bar{3}]$ 两个晶带的电子衍射图，二者的向指适相反。左或右向指是指 X，Y，Z 三个坐标轴的顺序。以立方晶系为例，改变坐标轴的顺序及正负号，u，v，w 三个指数的顺序及正负号也相应改变。只改变 u，v，w 的顺序有 6 种组合，其中 uvw，vwu，wuv 不改变右手向指关系，而 uwv，vuw，wvu 的向指变为左手关系。只改变 u，v，w 的正负号有 8 种可能，改变其中一个指数的正负号，就改变一次向指关系，因此 + + +，+ − −，− +

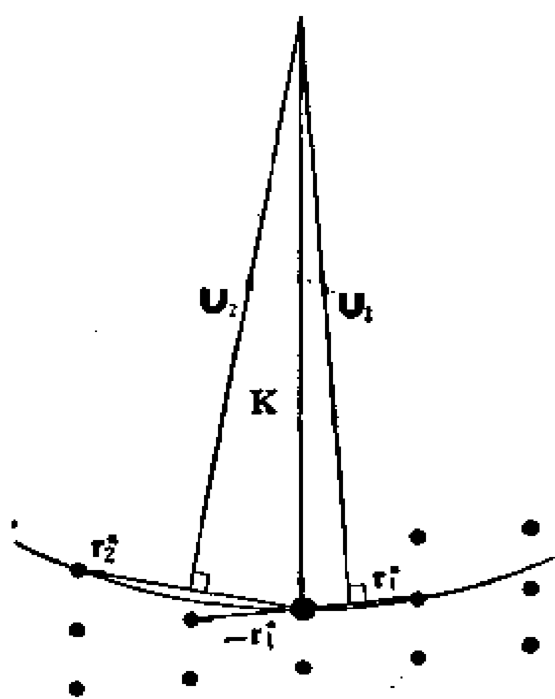


图 5.7 出现两个晶带电子衍射图的反射球构图[4]

一，－－＋四种正负号组合的向指关系不变，仍为右手关系．而－－－，－＋＋，＋－＋，＋＋－四种的向指改变为左手关系．同时变换 uvw 三个指数的顺序及正负号共有 48 种可能的排列组合．其中 24 个属右手法则，包括指数顺序及正负号都属右手法则或都属左手法则；另外 24 个属左手法则，包括指数顺序和正负号一个属右手法则，一个属左手法则．其它晶系的对称性较立方晶系低，等价的指数标法也相应减少，如四方晶系中是 8 个，正交晶系中是 4 个，六角晶系中是12个．

5.2.3 高阶劳厄带

如前所述，衍射斑点或倒易阵点的指数 hkl 应满足晶带定律所规定的 $hu+kv+lw=0$．但在电子衍射实验中，我们经常观察到不属于这一套二维点列的所谓的"多余"衍射斑点．这是因为由于反射球的半径不是无穷大，球面有一定的曲率，因此除了通过原点的$(uvw)_0^*$倒易面上的阵点可能与反射球相截外，与此平行的其他$(uvw)^*$倒易面上的阵点也可能与反射球相截，从而产生另外一套或几套衍射斑点．换句话说，我们需要用 $hu+kv+lw=N$ 标定这些电子衍射斑点的指数，这几套衍射斑点分别与 $N=0,\pm1,\pm2,\cdots\cdots$的 0 层，±1 层，±2 层，……$(uvw)^*$倒易面上的阵点相对应．这是一种三个劳厄衍射条件都得到满足的三维衍射效应，我们称这几套衍射斑点为 0 阶，±1 阶，±2 阶，……劳厄带，除 0 阶劳厄带外，其余均称为高阶劳厄带．零阶劳厄带与通过原点的二维倒易平面对应，0 阶与高阶劳厄带结合在一起就相当于二维倒易点阵平面在三维空间中的堆垛．因此我们可以从高阶劳厄带的分析，得出有关三维倒易点阵的资料，这对于晶体的相分析和取向关系是很有用的[6-8]．

电子衍射图中劳厄带的几何特征用倒易点阵和反射球的构图说明比较直观和清晰。当电子束与一族倒易平面正交，反射球与 0 层倒易面交截成一小圆，与上几层倒易面分别交截成不同半径的同心圆环。在相应的电子衍射图中，零阶劳厄带是一个小圆区，高阶劳厄带是半径不同的同心环，这是对称的劳厄带(图 5.8a)。较常见的情况是电子束不与这一族倒易面严格正交，而有几度的偏离，衍射图是一系列同心圆的弧带，出现不对称的劳厄带（图 5.8b)。显然，电子束的波长越长，反射球半径越小，衍射斑点分带出现的现象越明显。在晶体的点阵常数较大，而晶体较薄的情况下，几个劳厄带可以重迭在一起。

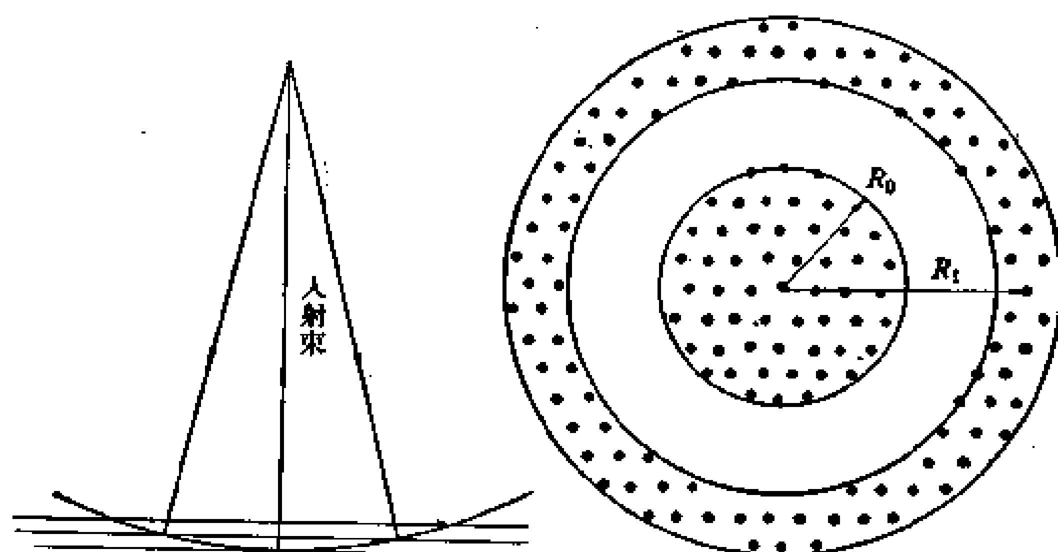


图 5.8a　对称的劳厄带[9]

晶体在电子束入射方向的厚度 t 也是决定劳厄带分开或重迭程度的一个因素。在图 5.9 中，hkl 倒易点是 0 层$(uvw)_0^*$上与反射球相截的最外边的一个倒易阵点。从近似关系 $1/t:1/d=1/2d:1/\lambda$ 及$Rd=L\lambda$ 可以得出圆形 0 阶劳厄带的半径 R_0

$$R_0=L\sqrt{\frac{2\lambda}{t}}.\qquad(5.6)$$

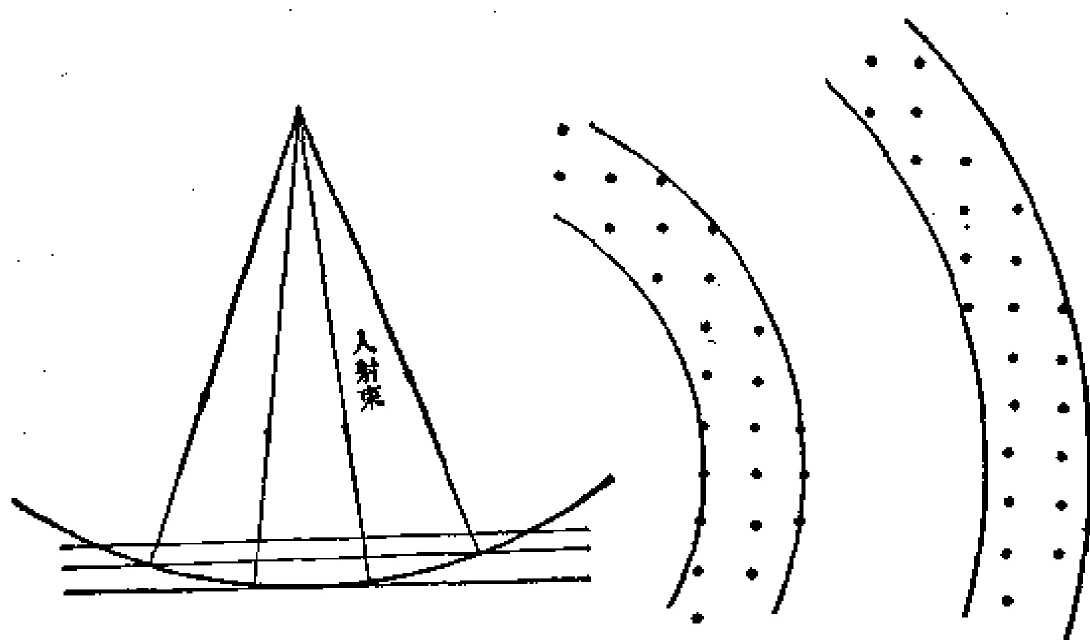


图 5.8b 不对称的劳厄带[8]

由此可见，晶体越厚，0 阶劳厄带的范围越小，而各阶劳厄带分开得也越明显；晶体越薄，各阶劳厄带的重迭部分越大. 因此，我们可以由 0 阶劳厄带的范围 R_0根据(5.6)式估计晶体在电子束入射方向的厚度.

相邻的$(uvw)^*$倒易面的面间距越小，在较小的张角范围内高层$(uvw)^*$倒易面上倒易阵点与反射球面相截的几率就越大，因此高阶劳厄带出现的可能性也就越大，并且有可能与 0 阶劳厄带部分地重迭. 显然，晶体的点阵常数越大，高阶劳厄带出现的阶数越多. 从图 5.9 中虚线部分可以看出，N 层$(uvw)^*$到 0 层$(uvw)_0^*$ 倒易面的距离为 N/r_{uvw}，以此置换(5.6)式中的 $1/t$ 得

$$R = L\sqrt{\frac{2N\lambda}{r_{uvw}}},\qquad (5.7)$$

对于[001]晶向则有

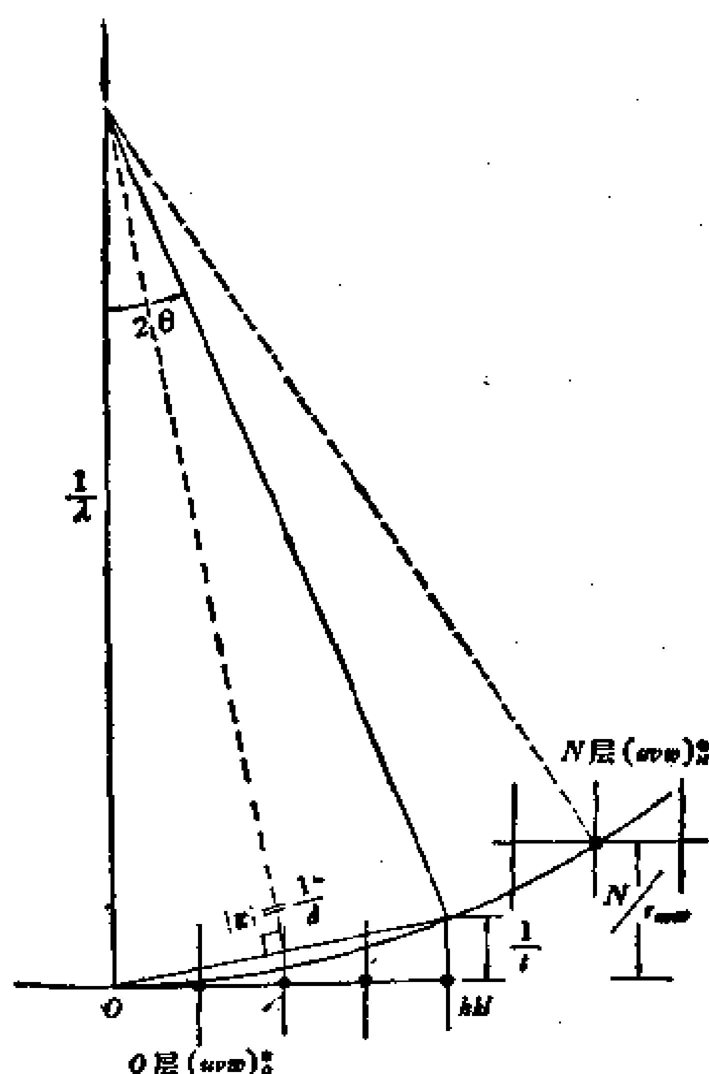


图 5.9 0层与N层$(uvw)^*$倒易面与反射球相截产生高阶劳厄带的示意图

$$R=L\sqrt{\frac{2N\lambda}{c}},\qquad(5.8)$$

L,λ 是已知值，由 N阶劳厄带的圆弧半径 R 可以粗略地估算点阵常数 c。

更确切的表达式可由劳厄衍射条件得出，

$$r(\cos\psi-\cos\phi)=N\lambda,\qquad(5.9)$$

其中 r 是$[uvw]$点阵方向的阵点间距，ϕ 是波长为 λ 的入射

电子束与原子列的夹角，ψ 是衍射束与原子列的夹角。当 N 是整数时，散射波与入射波（透射波）的波程差是波长的整倍数，相干成衍射波，N是衍射波的级数。在实际计算时，要换算为底板上的距离 R 及镜筒长度 L。在小角度的情况下，取 $\cos\phi=1-\phi^2/2$，$\phi=R_0/L$，ψ 也有类似的关系，由此可以从(5.9)式得出

$$r_{uvw}=\frac{2N\lambda}{|\phi^2-\psi^2|}=\frac{2N\lambda L^2}{(R_0+R)|R_0-R|}. \qquad (5.10)$$

这样，我们不但能从电子衍射图中的二维点列得出有关 [uvw] 晶带的数据，还可由高阶劳厄带的曲率计算出 [uvw] 点阵方向的阵点间距。

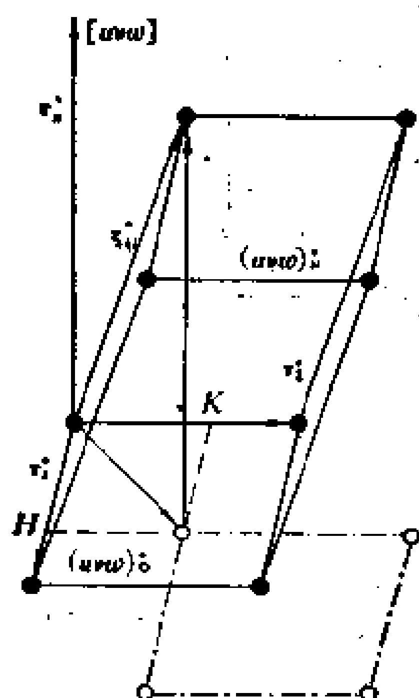


图 5.10 $(uvw)_N^*$ 上一个倒易阵点在$(uvw)_O^*$上的投影，其坐标为H，K

倒易点阵的平行二维截面有相同的阵点配置，所以单晶电子衍射图中高阶劳厄带上衍射斑点的分布和零阶上的分布是相同的（有些衍射斑点可能由于消光而不出现）；排列在相同的网格上，不过一般有一个相对的水平位移。这样，只要标定高阶劳厄带中一个斑点的指数，就可以参照零阶劳厄带中斑点的指数，将高阶劳厄带中其他斑点的指数标定。

在倒易点阵与反射球构图中，高阶劳厄带中衍射斑点的配置相当于非零层倒易面上倒易点投影在零层倒易面上的几何关系（图 5.10）。$(uvw)_O^*$ 倒易点阵平面上的约化矢为 $\mathbf{r}_1^*=h_1\mathbf{a}^*+k_1\mathbf{b}^*+l_1\mathbf{c}^*$ 及 $\mathbf{r}_2^*=$

$h_2\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + l_2\mathbf{c}^*$，其法线方向的倒易矢量 $\mathbf{r}_n{}^* = h_n\mathbf{a}^* + k_n\mathbf{b}^* + l_n\mathbf{c}^*$，$h_n, k_n, l_n$一般不是整数，可根据(2.36)式由 u, v, w 求出。这三个倒易点阵矢量构成一个参考坐标系，任一倒易点阵矢量$\mathbf{r}_{hkl}{}^*$可写为

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_{hkl}{}^* &= h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \\ &= H\mathbf{r}_1{}^* + K\mathbf{r}_2{}^* + L\mathbf{r}_n{}^*;\end{aligned} \tag{5.11}$$

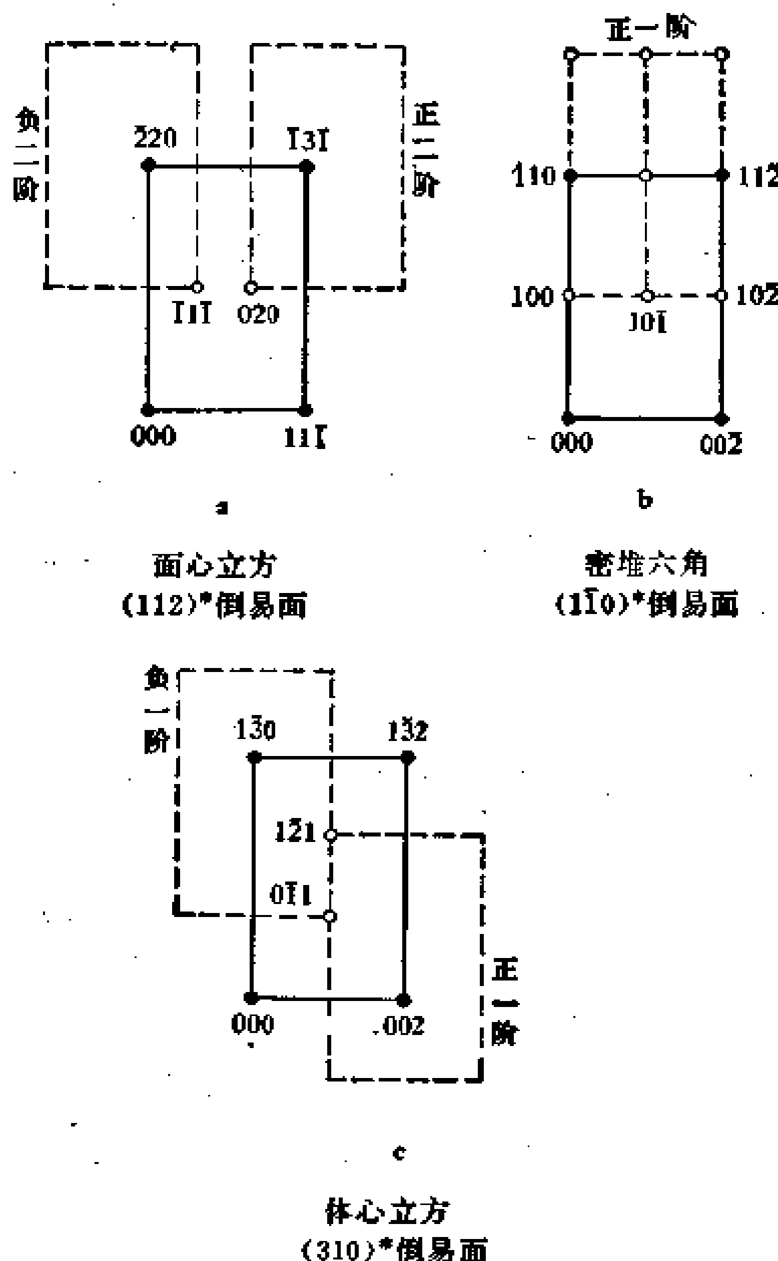
或

$$\begin{aligned}h_1H + h_2K + h_nL &= h \\ k_1H + k_2K + k_nL &= k \\ l_1H + l_2K + l_nL &= l.\end{aligned} \tag{5.12}$$

由(5.12)式可以计算出 H, K, L，其中H, K是$\mathbf{r}_{hkl}{}^*$倒易点阵矢量垂直投影在 $(uvw)_0{}^*$ 倒易点阵平面上约化胞内的坐标(见图 5.10)，一般不是整数。高阶劳厄带的计算比较烦琐，最好用电子计算机计算[11,12]。在体心立方，面心立方及六角密堆晶体的电子衍射图中，高阶劳厄带上衍射斑点 hkl 的投影位置 GX, GY 见表 5.1 至 5.3。

有一些单晶电子衍射图可以同时标定为几种不同类型点阵的倒易点阵平面，换句话说，它们的零层倒易面是相同的。不过，高层倒易点阵平面的投影位置则不尽相同，因此可以利用高阶劳厄带上的衍射斑点进行物相鉴定。例如，面心立方点阵的(112)*倒易面上，二维约化胞的边长比是$\sqrt{8/3}=1.633$，它与六角密堆结构的 $(1\bar{1}0)^*$ 倒易面上二维约化胞的边长比 $c/a=1.633$ 恰好相等（参阅图 5.11）。这样对于面心立方点阵的 TiC 的[112]晶带衍射图，其矩形点列的两边的衍射斑，既可以标定为$11\bar{1}$及$\bar{2}20$($d_{111}=2.49$ 埃，$d_{220}=1.53$ 埃)，也可以标定为点阵常数为$a=3.60$ 埃，$c=4.98$ 埃的六角密堆晶体的 $00\bar{2}$及 110($d_{002}=2.49$埃，$d_{110}=1.53$ 埃)，这相当于$M_{02}C$ 的 $[1\bar{1}0]$ 晶带衍射图。同样，我们也无法从这两种晶带的

电子衍射图鉴定 Laves 相，因为它既可能有面心立方结构，也可能有六角密堆结构，前者的$(112)_0^*$与后者的$(1\bar{1}0)_0^*$的倒易阵点分布完全相同(图 5.11 a及b)。在这种情况下，单凭零阶劳厄带中衍射斑点的分析，不足以鉴定物相的点阵类型。但是，这两种晶体的这两个特定倒易面的高层倒易面上倒易



a

面心立方
(112)*倒易面

b

密堆六角
$(1\bar{1}0)^*$倒易面

c

体心立方
(310)*倒易面

图 5.11 不同晶体特定倒易面的零层$(uvw)_0^*$相似，但高层$(uvw)^*$的投影位置不一样

阵点的配置是不同的。如图 5.11 a 及 b 所示，面心立方点阵的第 1 层$(112)_1^*$倒易面上的阵点都与点阵消光的衍射对应，所以要画出第 2 层$(112)_2^*$倒易面上的阵点，而六角密堆晶体的$(1\bar{1}0)_1^*$倒易面上有新的点列出现，这是由于零层上相应的点列由于系统消光而未画出。图 5.11 c 是体心立方 Chi 相的$(310)^*$倒易面上阵点的分布，它的矩形点列的边长及比值(1.58)与图 5.11 a 及 b 也很相似，不过 1 层$(310)_1^*$上的阵点位置不同。

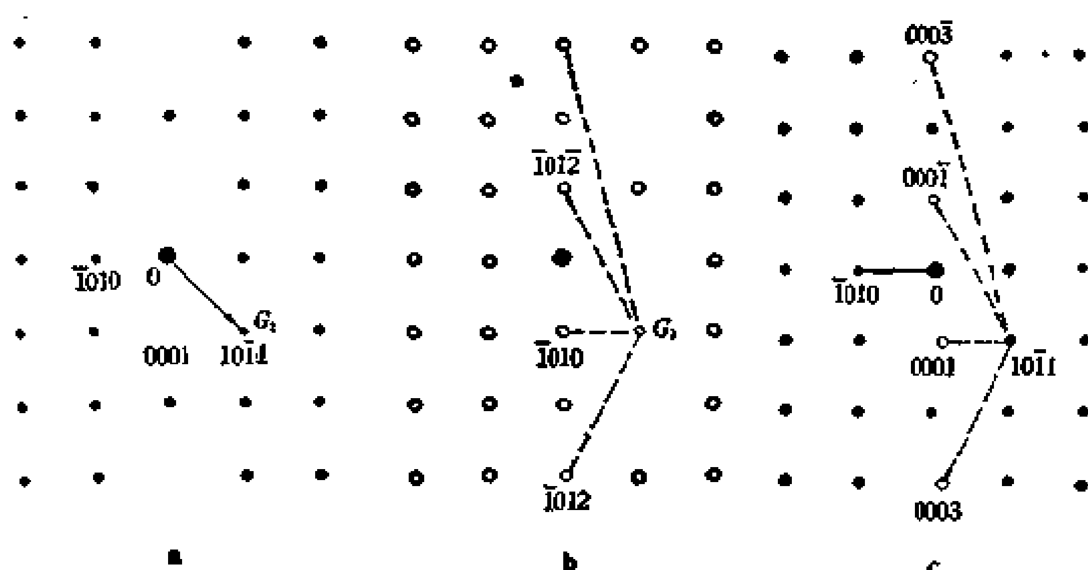
对于非初基布喇菲点阵，由于点阵消光，有些$(uvw)^*$的 ±1 层或 ±2 层倒易面上的倒易阵点完全与消光的衍射对应，因此与它们对应的高层劳厄带不出现。在 5.3.2 节中的表 5.6 列出了不同布喇菲点阵中高阶劳厄带不出现的规律。

5.2.4 多次衍射

原子对电子的散射很强，在晶体内产生的衍射束有相当高的强度，有时甚至与透射束的强度相当。因此这些强衍射束可以看作是新的射线源，继续在晶体内产生二次衍射。二次衍射又可以作为源产生三次衍射，如此重复下去产生多次衍射。这种多次衍射不仅会使有些结构因数等于零的禁止衍射在电子衍射图中出现，还会减弱衍射强度间的差别。电子衍射的强度分析需要考虑多束波间的动力交互作用，这里我们着重讨论二次衍射的几何关系[13-16]。

从整个电子衍射图来看，由于一次衍射束偏离透射束的角度很小，因此由它产生的二次衍射图与一次衍射图基本相同，只不过它的原点不是 O 而是一次衍射斑点 G_1(图 5.12)。以六角密堆晶体的[010]晶带衍射图为例，把一次衍射图（图 5.12 a）的原点移到一次衍射斑点 $10\bar{1}1$ 上，就可以得到由这

个一次衍射产生的二次衍射图(图 5.12 b)．把二次衍射图迭加在一次衍射图上，就得到包括二次衍射效应的合成衍射图(图 5.12 c)．这样，以一次衍射 $10\bar{1}1$ 为原点产生的二次衍射斑点 $\bar{1}010$ 与一次衍射图中的禁止衍射 0001 相重．换句话说，二次衍射斑点 $\bar{1}010$ 相当于一次衍射图中的 0001 衍射斑点．应当指出，尽管 0001 禁止衍射在电子衍射图中出现，但它不是一次衍射，而是由一次衍射 $10\bar{1}1$ 产生的 $\bar{1}010$ 二次衍射．因此，有的文献称这种二次衍射为间接衍射，或者更形象一点称它为绕道衍射．这一点可以从图 5.12 c 中直接看出，0001 不是直接产生的，而是绕道 $10\bar{1}1$ 衍射斑点产生的．



a. 一次衍射图；　　b. 二次衍射图；　　c. 合成衍射图

图 5.12　六角密堆晶体的[010]晶带电子衍射图

上述绕道的指数关系是(见图 5.12 c)

$$10\bar{1}1+\bar{1}010=0001.$$

此外还有

$$\bar{1}011+10\bar{1}0=0001$$

$$\bar{1}012+10\bar{1}\bar{1}=0001$$

等. 更一般的表达式是

$$h_1k_1i_1l_1+h_2k_2i_2l_2=h_3k_3i_3l_3.$$

只要前两者的代数和是 0001，就有可能通过二次衍射产生这个禁止衍射.

从上述讨论很容易得出一种过于简单的结论，即只要 $h_1k_1l_1$ 和 $h_2k_2l_2$ 两个衍射都出现，就会通过二次衍射产生 $h_3k_3l_3$ 衍射. 换言之，$h_1k_1l_1$，$h_2k_2l_2$，$h_3k_3l_3$ 三个倒易阵点都与反射球面相截. 此结论显然是正确的，但是却是不完全的，对二次衍射几何关系的分析还不深刻. 这是充分的但并不是必要的条件. 从图 5.13 可以看出，二次衍射束 $h_2k_2l_2$ 相对应的倒易阵点 G_2 并不一定要与反射球面相截，产生 $h_3k_3l_3$ 衍射的充要条件是 G_1 及 G_3 两个倒易阵点必须坐落在反射球面上. 倒易阵点 G_1 与反射球面相截，产生一次衍射束 $h_1k_1l_1$，

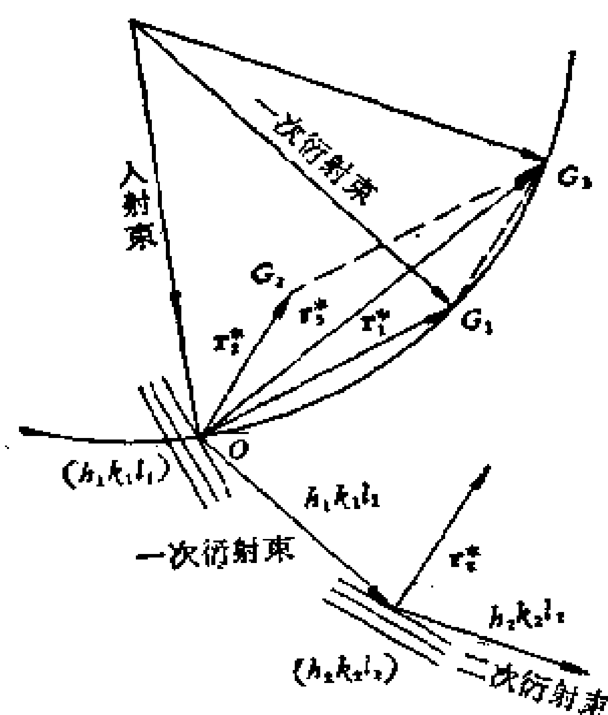


图 5.13 二次衍射的反射球构图[14]

这是产生两次衍射的首要条件，没有它就谈不到由它产生的二次衍射．一次衍射束 $h_1k_1l_1$ 在晶体内继续产生二次衍射，类似于把倒易点阵的原点从 O 移到倒易阵点 G_1 上，而反射球本身不须移动．这等于把 $h_2k_2l_2$ 点对应的倒易矢量 $\mathbf{r}_2^*=OG_2$ 平移到 G_1G_3，只要 G_3 点坐落在反射球面上，就能满足由一次衍射 $h_1k_1l_1$ 产生二次衍射 $h_2k_2l_2$ 的条件．由此可见，倒易阵点 G_2 并不一定必须与反射球面相截，但倒易矢量 $\mathbf{r}_2^*$ 应满足

$$\mathbf{r}_1^*+\mathbf{r}_2^*=\mathbf{r}_3^*$$

才能产生二次衍射。

我们还可以用图5.13进一步剖析这个问题．倒易阵点G_1及 G_3 坐落在反射球面上，满足产生 $h_1k_1l_1$ 及 $h_3k_3l_3$ 两个一次衍射的几何条件，只不过由于 G_3 的权重等于零，$h_3k_3l_3$ 衍射的强度才等于零，所以不在一次衍射谱中出现．但是借助于 $(h_2k_2l_2)$ 面上的衍射，我们可以在 $h_3k_3l_3$ 位置上观察到衍射斑点。

螺旋轴产生的系统消光使沿某些点列的一些衍射点不出现，如平行于 c 轴的二次螺旋轴的消光条件是，$00l$ 点列上只有 l 为偶数的衍射才可能出现，l 为奇数的衍射消光（见3.6.3节)．这种情况与图 5.12 中的 $000\,l$ 点列相似，在一般情况下，通过二次衍射，这些禁止衍射可能获得一定的强度而出现在电子衍射图中．唯一的例外是使晶体绕 $00\,l$ 为轴转动，倒易点阵随之转动，有时只有这一个倒易点列与反射球相截，从而只有与此对应的 $00\,l$ 衍射点列出现，而其他衍射斑点都消失．在这种情况下，由于这一点列上没有合适的二次衍射源，其他点列上的二次衍射源(如图 5.12a 中的 $10\bar{1}1$ 衍射)又不存在，因此这些禁止衍射就不可能出现．如前所述，螺旋轴是确定晶体空间群的一种重要资料，而螺旋轴本身又是由系统消光来确定的，为了排除二次衍射掩盖系统消光，这

种转动晶体的电子衍射试验方法还是行之有效的。关于电子衍射分析中二次衍射与消光效应的综合处理，见文献[17，18]。

滑移面引起的消光比螺旋轴广泛得多，二次衍射的影响也要复杂一些。例如，平行于(100)面的 b 滑移面的消光条件是，k 为奇数的 $0kl$ 衍射均不出现，这就使 $01l, 03l, \cdots$ 等点列全都消光。这一点在倒易点阵的 b^*c^* 坐标平面上或与此对应的[100]晶带电子衍射图上最明显（图 5.14）。由于这些点列的系统消光，二次衍射不可能产生新的衍射，因为二次衍射图不但与一次衍射图完全相同，并且叠加后衍射斑点还完全相重。根据上述消光条件，这种系统消光在高阶劳厄带中不出现，如 $11l$，$13l$ 等，都是允许出现的点列。如果选择其它取向，特别是高指数晶带的电子衍射图，就不会有这种整个点列的消光现象，而是象螺旋轴引起的系统消光一样，只有一些衍射消光。在这种情况下，二次衍射就会使这些分散的禁止衍射出现在电子衍射图中。由此可见，相当于倒易点阵坐标平面的电子衍射图对于揭示滑移面的系统消光最为有利，但要首先正确标定衍射点列的指数。因为仅从这个电子衍射图 $02l$

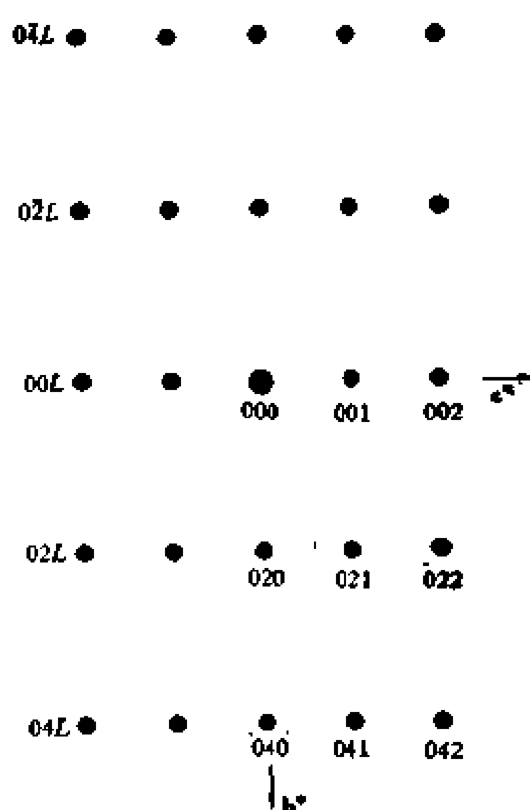


图 5.14 (100)面上的 b 滑移面产生的系统消光

点列也可标为 $01l$ 点列，不但得不出系统消光规律，点阵常数 b 也小了一半。

由于选择非初基点阵引起的消光称为点阵消光。如 2.4 节所述，这种消光是指数变换的结果，如选择初基点阵则所有衍射都出现，无所谓系统消光，而二次衍射也不能产生新的衍射。

复膜中二次衍射产生的波纹图在电子显微镜能直接分辨晶体点阵之前曾受到普遍的重视，因为这是一种间接分辨晶体点阵的方法，不但能显示晶体点阵的周期性，还能显示位错，层错等晶体缺陷[19,20]。有的复膜是人为地将两种薄晶叠加在一起制备的，有的是由于不同原因生成的，如单晶基底上的外延生长，小角度晶界两边的晶体，层状晶体的错排或扭转，基体与析出相，等等。在这些复膜中，波纹图是常见的二次衍射参与成象的现象。

入射电子束在一个晶体中产生的强衍射束 $h_1k_1l_1$ 为二次衍射源，在进入第二个晶体后又会产生二次衍射束，相应的倒易点阵——反射球构图如图 5.15 所示。$\mathbf{r}_1^*$ 是第一个晶体中的倒易点阵矢量，$\mathbf{r}_2^*$ 是第二个晶体中的倒易点阵矢量，矢量合成的结果产生一个新的倒易矢量 $\mathbf{r}^*=\mathbf{r}_1^*+\mathbf{r}_2^*$。因此会在每个衍射斑点附近都出现有一个新的强度较弱的卫星斑点，透射束 $\mathbf{k}_0$ 与二次衍射束 $\mathbf{k}_2$ 相干产生的干涉条纹一般称为波纹图，波纹与 $\mathbf{r}^*$ 正交，间距为 D，$D=\frac{1}{r^*}$。换句话说，波纹与矢量 $\mathbf{r}^*$ 有倒易关系，就有如晶面间距与倒易点阵矢量的关系一样。根据 $\mathbf{r}_1^*$ 和 $\mathbf{r}_2^*$ 的大小和方向不同，矢量 $\mathbf{r}^*$ 产生的波纹图有三种情况：

1. **平行波纹图**(图 5.16 a)

两个晶体的点阵平面间距稍有差异，按平行取向叠加在一起，则旋转角 $\alpha=0°$，$r_1^*\neq r_2^*$。在这种情况下，$\mathbf{r}_1^*$，$\mathbf{r}_2^*$ 及 $\mathbf{r}^*$ 都在一条直线上，即 $r^*=|r_1^*-r_2^*|$。由此可以得出

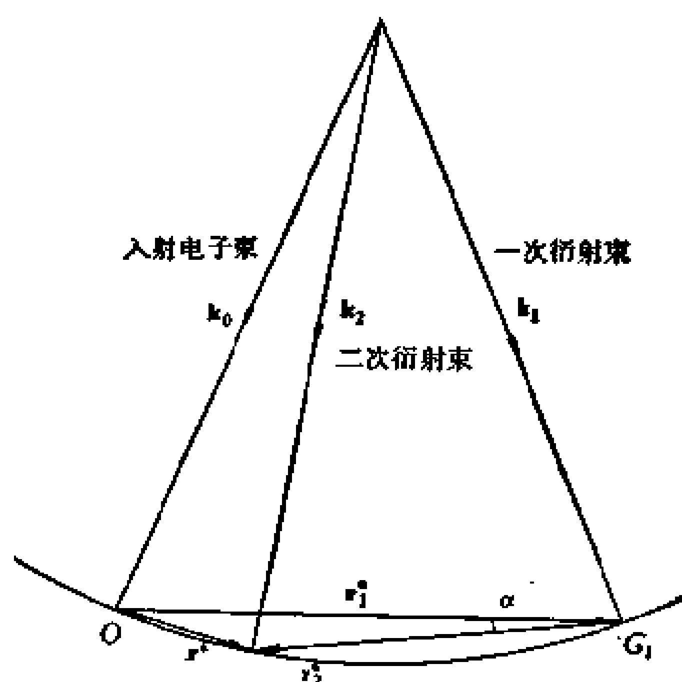


图 5.15 二次衍射产生波纹图的反射球构图

$$D=\frac{d_1d_2}{|d_2-d_1|}. \tag{5.13}$$

由于 d_1 与 d_2 相差不大，令 $d_1\approx d_2\approx d$。定义波纹放大倍率为 $M=D/d$，则从(5.13)式得 $M=d/|d_2-d_1|$。换句话说，d_1 与 d_2(或 r_1^* 与 r_2^*)相差越小，或 r^* 越短，波纹的放大倍率越大。波纹的周期与 r^* 有关，这是接近平行的 $\mathbf{k}_0$ 与 $\mathbf{k}_2$ 相干所产生的拍，$\mathbf{r}^*=\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_0$，平行波纹的走向与点阵平面平行。图 5.17 a 是两个重叠光栅产生平行波纹图的示意图，这也是两个平行取向的晶体产生波纹图的示意图。

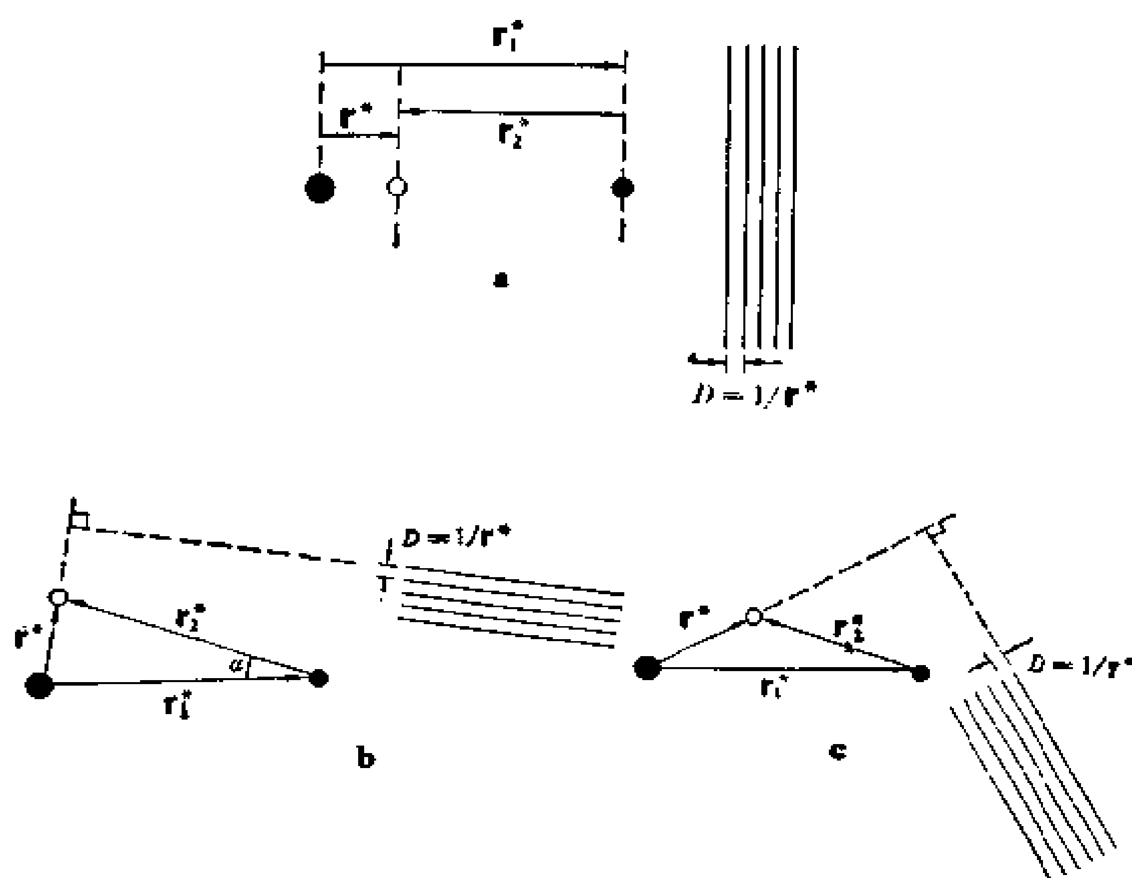


图 5.16　$\mathbf{r}^*=\mathbf{r}_1^*+\mathbf{r}_2^*$ 与波纹图的三种情况[10]

2. 旋转波纹图(图 5.16 b)

同一物质的两个晶体重叠在一起,但取向略有不同(小角度旋转),$r_1^*=r_2^*$,α 很小。在这种情况下(参阅图 5.16 b)

$$D=\frac{d}{2\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}\approx\frac{d}{\alpha}. \tag{5.14}$$

波纹的放大倍率 $M=1/\alpha$,两个晶体的取向差越小,波纹的放大倍率越大。由于 $\mathbf{r}^*$ 几乎与 $\mathbf{r}_1^*$ 或 $\mathbf{r}_2^*$ 正交,所以旋转波纹的走向与点阵平面也几乎正交。图 5.17 b 是两个重叠光栅产生旋转波纹的示意图。

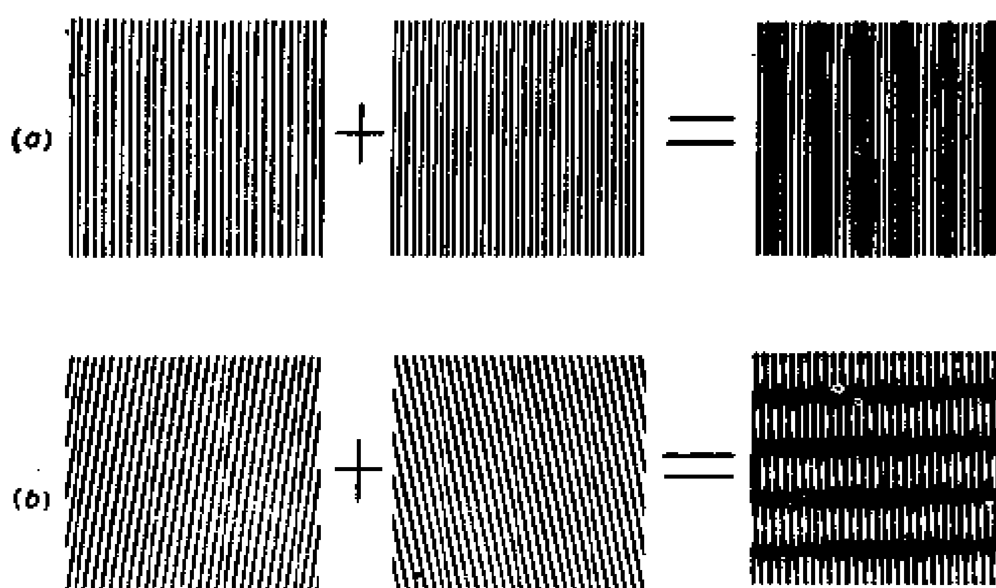


图 5.17 两个重迭光栅生成波纹图的光学模拟示意图[20]

3. 混合波纹图(图 5.16 c)

两个晶体的点阵平面间距略有差异，取向又稍有不同，重叠在一起，则可从 $r^{*2}=r_1^{*2}+r_2^{*2}-2r_1^*r_2^*\cos\alpha$ 得到

$$D=d_1d_2/[(d_1-d_2)^2+d_1d_2\alpha]^{1/2}. \qquad (5.15)$$

综上所述，波纹图是透射束与二次衍射束相干的结果，因此在用电子显微镜成像时，应使这两个电子束都通过物镜光阑，相干成像。如果有两个衍射束与透射束一起通过物镜光阑，就有可能产生两套交织在一起的波纹.

由此可见，只要有两个电子束(一个透射束，一个衍射束)通过物镜光阑，就会产生相干条纹. 这种方法也可以用来直接显示晶体的点阵像，如选择金的 220 衍射 ($d=1.43$ 埃)与透射束相干，就会得到 $D=1/r^*=d$ 的干涉条纹. 条纹的走向与 $\mathbf{r}^*$ 正交，因此与(220)平行，而间距又与(220)晶面间距相等，这无异就是晶体点阵的放大像. 在晶体缺陷与晶体的精细结构研究工作中，这种晶格直接分辨成像方法是很重要

的(见 9.2.3 节)。

5.3 晶体点阵已知情况下电子衍射图的标定

在 5.2.1 节已经指出，为了标定已知晶体的电子衍射图，需要事先计算出各$(uvw)^*$倒易点阵平面上二维约化胞的几何参数，如两个约化矢$\mathbf{r}_1^*$，$\mathbf{r}_2^*$的指数$h_1k_1l_1$及$h_2k_2l_2$，$\mathbf{r}_1^*$及$\mathbf{r}_2^*$的长度以及它们之间的夹角ϕ，并按r_2^*/r_1^*（与R_2/R_1相同）顺序列表，如表 5.1—5.3。为了测量方便，也可以用三个约化矢($\mathbf{r}_3^*=\mathbf{r}_2^*\pm\mathbf{r}_1^*$，$\phi\geqslant 90°$取正号，$\phi<90°$取负号)的长度比$r_2^*/r_1^*$及$r_3^*/r_1^*$作为约化胞的特征几何参数。在电子衍射图中选择两个最接近中心而又不在一个方向上的衍射斑点，测量它们到中心距离的比值R_2/R_1及夹角$\phi_{实}$，与计算得到的二维倒易约化胞的特征几何参数对比，如果差值在允许范围内，就可以认为二者相符并初步标定这两个衍射斑点的指数为$h_1k_1l_1$及$h_2k_2l_2$。

计算二维倒易约化胞的特征几何参数比较烦琐，一般都是借助电子计算机绘制这种图表[21,22]，甚至用电子计算机直接处理电子衍射图与这些几何参数的对比得出标定结果[22]，文献[23]总结了 1976 年以前这方面的工作。倒易点阵平面$(uvw)^*$及这个平面上的倒易点阵矢量$[hkl]^*$的指数应满足晶带定律$hu+kv+lw=0$的关系。因此在计算倒易约化胞时，我们既可以先固定uvw再确定$h_1k_1l_1$及$h_2k_2l_2$，也可以先选好$h_1k_1l_1$及$h_2k_2l_2$再由此得出uvw。为了方便起见，我们称前者为uvw法，后者为hkl法。下面讨论这两种算法以及用电子衍射方法进行物相分析的一些问题。

5.3.1 uvw 法

在已经发表的文献中，这种算法的主要步骤是[21-23]：

i. 按晶系的旋转对称确定 u,v,w 在一定范围内的所有独立的$[uvw]$。在晶轴正交的立方、四方及正交晶系的点阵方向长度公式中，u,v,w 都以平方项出现，变换这些指数的正负号不改变点阵方向的长度，给出同一点阵方向族，因此 u,v,w 可全取正值。对于立方晶系，u,v,w 可以互换，令 $u\geqslant v\geqslant w$。在四方晶系中，u,v 可以互换，令 $u\geqslant v$。在六角晶系中，u^2-uv+v^2 相同的 uvw 属于同一点阵方向族，例如$[51w]$，$[54w]$，$[1\bar{4}w]$等，仅取$[51w]$就够了[22]。对于单斜晶系，改变 u 的正负号以及变更 u,v,w 的顺序都给出独立的点阵方向族。除了上述选择规律外，还应排除有公约数的晶带轴。

ii. 对于上述的每一个独立的$[uvw]$，计算由 $\bar{h}$ 到 h，$\bar{k}$ 到 k，$\bar{l}$ 到 l 并满足晶带定律的所有 hkl（消光的衍射除外）。

iii. 计算这些$[hkl]^*$倒易矢量的长度，选择其中不在一条直线上的最短的及次最短的为约化矢 $\mathbf{r}_1^*$ 及 $\mathbf{r}_2^*$；确定二维倒易约化胞的特征几何参数，包括指数，长度及夹角 ϕ。显然，$\mathbf{r}_3^*=\mathbf{r}_2^*\pm\mathbf{r}_1^*$，当 $\phi\geqslant 90°$，取正号，否则取负号。

iv. 按 r_2^*/r_1^* 及 r_3^*/r_1^* 的大小顺序将上述数据列表或储存在计算机内存中。

v. 将实验得到的电子衍射图中的 R_2/R_1，R_3/R_1 或 R_2/R_1 及 R_2 与 R_1 间的夹角 $\phi_{实}$ 与上述计算得到的特征几何参数对比，如两者在允许误差内相符，即可得出衍射斑点的指数及$[uvw]$。

这是一种尝试法，缺点是计算每一个$(uvw)^*$倒易约化胞

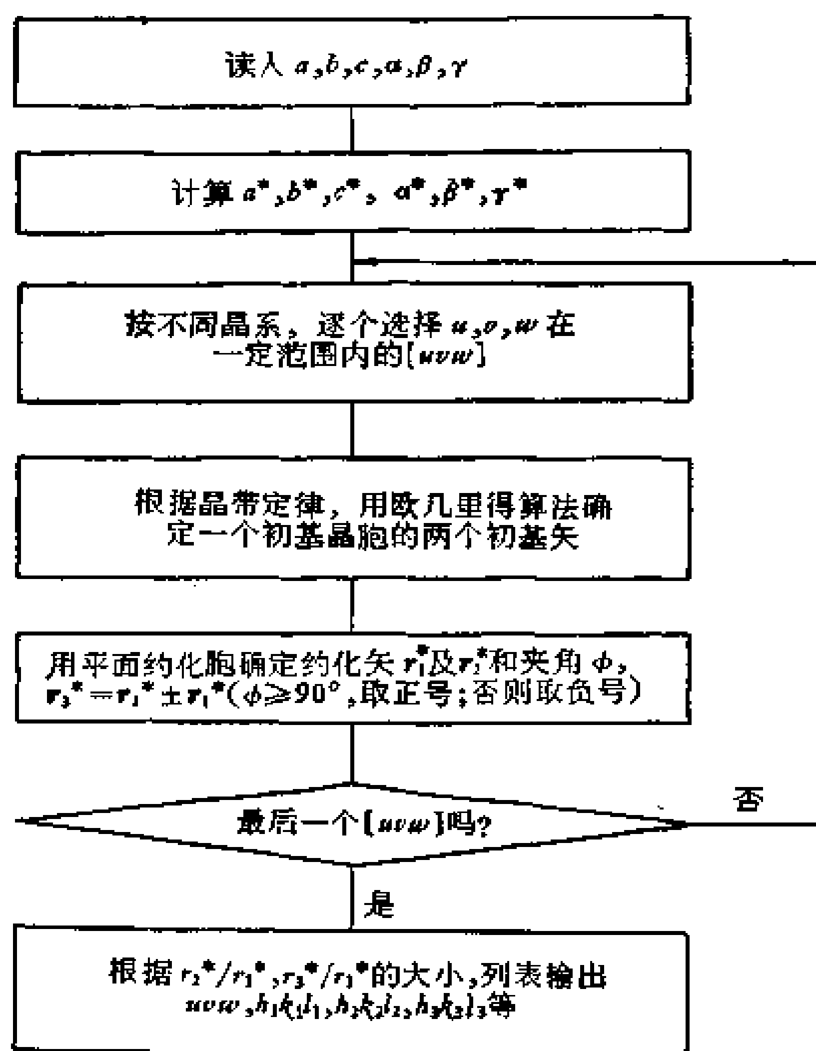


图 5.18　倒易平面约化胞的计算程序(uvw 法)

时，都要对 h, k, l 在一定范围内的所有允许的 hkl 进行试算，重复计算量非常大．因此，我们参考正点阵中二维点阵平面的画法[24]，并加以改进[25]，编制一种约化胞算法，计算步骤显著简化，既可以手算，也适于编成计算机程序(见附录 C)，其框图如图 5.18 所示．

下面首先讨论晶体具有简单点阵的情况下，$(uvw)^*$ 倒易点阵平面初基胞的求法，其次给出用约化法计算二维倒易

约化胞的算法，最后讨论非初基空间点阵的情况.

1. $(uvw)^*$倒易平面的初基胞[25]

令$[h_1k_1l_1]^*$及$[h_2k_2l_2]^*$为$(uvw)^*$倒易平面上的共轭初基矢量，显然有

$$h_1u+k_1v+l_1w=0, \tag{5.16}$$

$$h_2u+k_2v+l_2w=0. \tag{5.17}$$

$$\begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}=u,\begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}=v,\begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}=w. \tag{5.18}$$

(5.18)式之三式中任取一式即可，它保证所选的二维平面胞是初基胞. 我们有六个未知数，但仅有三个方程，故(5.16—5.18)为不定方程，可用欧几里得算法求解.

用辗转相除法求v,w之最大公约数，得不完全的商数$q_1,q_2,\cdots,q_s,\cdots,q_n$($q_s$为整数)及余数$r_1,r_2,\cdots,r_s,\cdots,r_n$($r_s$为整数)，直到$r_n$为零. 例如$uvw=8\ 35\ 20$，对35,20进行辗转相除得

35 | 20 (r_0)
20 | 1 (q_1)
20 | 15 (r_1)
15 | 1 (q_2)
15 | 5 (r_2)
15 | 3 (q_3)
0 (r_3)

表 5.5 f_s 的求法表

($f_{s-2}=q_sf_{s-1}+f_s$)

s	3	2	1	0	−1
q_s	3	1	1		
f_s		0	1	1	2

显然，最大公约数为r_{n-1}，且$w=r_0,v=r_{-1}$. 所以

$$r_{s-2}=q_sr_{s-1}+r_s. \tag{5.19}$$

令

$$f_{s-2}=q_sf_{s-1}+f_s, \tag{5.20}$$

$$|c_s|=\begin{vmatrix} r_s & r_{s-1} \\ f_s & f_{s-1} \end{vmatrix}, \tag{5.21}$$

且令 $f_{n-1}=0$，$f_{n-2}=1$。从(5.19)及(5.20)得

$$|c_0|=(-1)|c_1|=(-1)^2|c_2|=\cdots=(-1)^{n-1}|c_{n-1}|,$$

而

$$|c_{n-1}|=\begin{vmatrix} r_{n-1} & r_{n-2} \\ f_{n-1} & f_{n-2} \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} r_{n-1} & r_{n-2} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}=r_{n-1}, \text{故} |c_0|/r_{n-1}=$$
$$=(-1)^{n-1}.$$

又

$$|c_0|/r_{n-1}=\begin{vmatrix} r_0/r_{n-1} & r_{-1}/r_{n-1} \\ f_0 & f_{-1} \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} w/r_{n-1} & v/r_{n-1} \\ f_0 & f_{-1} \end{vmatrix}$$

故得
$$\begin{vmatrix} w/r_{n-1} & v/r_{n-1} \\ f_0 & f_{-1} \end{vmatrix}=(-1)^{n-1}.$$

令 $h_1=0, k_1=-w/r_{n-1}, l_1=v/r_{n-1}$，它们满足 (5.16)式．代入上式得

$$\begin{vmatrix} -k_1 & l_1 \\ f_0 & f_{-1} \end{vmatrix}=(-1)^{n-1}$$

或
$$\begin{vmatrix} -k_1 & l_1 \\ (-1)^{n-1}uf_0 & (-1)^{n-1}uf_{-1} \end{vmatrix}=u.$$

将上式与(5.18)式对比得

$$k_2=(-1)^{n-1}f_0u,$$
$$l_2=(-1)^{n-1}f_{-1}u.$$

可证明，如 $h_2=r_{n-1}$，则 h_2, k_2, l_2 满足 (5.17)式．综上所述得

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & -w/r_{n-1} & v/r_{n-1} \\ r_{n-1} & (-1)^{n-1}f_0u & (-1)^{n-1}f_{-1}u \end{pmatrix}, \tag{5.22}$$

只要从(5.20)式求得 f_0 及 f_{-1} 后，$(uvw)^*$ 倒易面上初基矢

的指数即可由(5.22)确定.对于$(uvw)^*=(8\ \ 35\ \ 20)^*$可列表求$f_s$(见表5.5),显然$n=3, r_{n-1}=r_2=5, f_{n-1}=f_2=0, f_{n-2}=f_1=1$;由此可从(5.20)得出$f_0=1, f_{-1}=2$,从(5.22)得

$$h_1=0, k_1=-4, l_1=7; h_2=5, k_2=8, l_2=-16。$$

对于一些特殊情况,可直接从$[uvw]$得出初基矢的指数,如

$[uvw]=[100]$,则可令$h_1k_1l_1=010, h_2k_2l_2=001$;

$[uvw]=[ovw]$,则可令$h_1k_1l_1=0\ \frac{\overline{w}}{r_{n-1}}\ \frac{v}{r_{n-1}}, h_2k_2l_2=100$.

这个方法看起来很繁,实际作法则很简单。只要在求v,w的最大公约数r_{n-1}的基础上把表5.5中的f_s算出,代入(5.22)式即可求得两个初基矢的指数,全部运算不过几十步,手算几分钟内可得结果.而要在$-7\leqslant h,k,l\leqslant 7$范围内试算,则大约要$15^3$步才能得出结果.这种算法属于解析法,步骤简单而明确,适于编成电子计算机程序.

2. $(uvw)^*$倒易平面的约化胞[24,26]

二维倒易约化胞的条件[参考(1.2)式]是

$$|\mathbf{r}_1^*\cdot\mathbf{r}_2^*|\leqslant\frac{1}{2}r_1^{*2}\leqslant\frac{1}{2}r_2^{*2} \tag{5.23}$$

或

$$|s_{12}^*|\leqslant\frac{1}{2}s_{11}^*\leqslant\frac{1}{2}s_{22}^*. \tag{5.24}$$

s_{ij}^*是倒易矢量的标量积.从二维倒易初基胞到倒易约化胞的约化步骤是:

(a) 如$s_{11}^*\leqslant s_{22}^*$,执行($b$);否则$h_1k_1l_1$与$h_2k_2l_2$,$s_{11}^*$与$s_{22}^*$互相交换.这一步骤保证最后$\mathbf{r}_1^*$为最短的倒易点阵矢量,但应记住这种交换的次数$N$,因为每交换一次$\mathbf{r}_1^*$与$\mathbf{r}_2^*$,$[uvw]$

的正负号就改变一次。

(b) 如 $|s_{12}^*| \leqslant \frac{1}{2}s_{11}^*$，执行($c$)；否则保持 $\mathbf{r}_1^*$ 不变，约化 $\mathbf{r}_2^*$。由于面对角线 $|\mathbf{r}_2^* - j\mathbf{r}_1^*| < \mathbf{r}_2^*$，故可用 $\mathbf{r}_2^* - j\mathbf{r}_1^*$ 代替 $\mathbf{r}_2^*$，j 是 $\left(s_{12}^*/s_{11}^* \pm \frac{1}{2}\right)$ 的整数部分，其中 $\pm 1/2$ 随 s_{12}^* 的正或负值取正或负号。这一步骤保证 $\mathbf{r}_2^* - j\mathbf{r}_1^*$ 的端点落在图 5.1 所示的 $-\mathbf{r}_1^*/2$ 至 $\mathbf{r}_1^*/2$ 的区域内，从而 $|s_{12}^*| \leqslant \frac{1}{2}s_{11}^*$。即

保持 s_{11}^* 不变，用 $\mathbf{r}_2^* - j\mathbf{r}_1^*$ 代替 $\mathbf{r}_2^*$ 的结果是

新的 $s_{22}^* = (\mathbf{r}_2^* - j\mathbf{r}_1^*)^2 = s_{22}^* - 2js_{12}^* + j^2 s_{11}^*$，

新的 $s_{12}^* = (\mathbf{r}_2^* - j\mathbf{r}_1^*) \cdot \mathbf{r}_1^* = s_{12}^* - js_{11}^*$，

新的 $h_2k_2l_2 = h_2 - jh_1, k_2 - jk_1, l_2 - jl_1$。

回到(a)。

(c) 如 N = 偶数，执行(d)；否则

新的 $h_1k_1l_1 = \bar{h}_1\bar{k}_1\bar{l}_1$，

新的 $s_{12}^* = -s_{12}^*$。

(d) 结束。

3. 非初基布喇菲点阵[26]

对于非初基布喇菲点阵，上述约化胞法不能直接应用，而应先将布喇菲点阵的晶带轴指数变换成初基点阵的 $[uvw]$，由约化法得出初基倒易矢量 $[h_1k_1l_1]^*$，$[h_2k_2l_2]^*$，最后再变换成布喇菲点阵的指数。例如体心立方点阵的 $[25\bar{9}]$，经矩阵 011/101/110(见表 2.5) 的作用变换成初基点阵的 $[\bar{4}77]$，约化矢的指数是 $0\bar{1}1$ 及 $\bar{7}40$，经上述矩阵的转置矩阵的操作变换成体心立方点阵的指数是 211 及 $47\bar{3}$。

这种 uvw 算法适于制备各种物相二维倒易约化胞的特

征几何参数表，如表 5.1—5.3，供标定电子衍射图参考. 对于电子衍射图的自动标定，它的缺点是 u,v,w 事先就已固定在一个范围之内，而电子衍射图的 uvw 指数中的一个如果超出它，就不能得出标定结果. 如扩大 u,v,w 的范围，就要显著扩大计算工作量. 从这个角度来看，它不如 hkl 法灵活.

5.3.2 hkl 法

这种算法的步骤是[27-30]：

i. 计算 h,k,l 在一定范围内的所有消光条件允许出现的 $[hkl]^*$ 倒易矢量的长 r^*，并与电子衍射图中得到的 $R=L\lambda r^*$ 对比（R_1 及 R_2 是距中心最近而又不在一个方向上的两个衍射斑点到中心的距离），找出长度与 R_1 及 R_2 相对应的一对对 $[hkl]^*$.

ii. 计算这一对对 $[hkl]^*$ 间的夹角 ϕ，去除与 $\phi_{实}$ 不相符的解.

iii. 再从上述解中去掉由对称操作联系起来的等价解. 例如在立方晶系中 $\{hkl\}$ 有 48 套解，24 个属左手型，24 个属右手型，各保留一个就够了.

iv. 由 $\mathbf{r}_1^* \times \mathbf{r}_2^* = A\mathbf{u}$ 得出晶带轴 $\mathbf{u}=[uvw]$，一对对 $h_1k_1l_1$ 及 $h_2k_2l_2$ 即为衍射斑点可能有的指数.

这种算法的优点是对所有 hkl 只计算一次，计算工作量显著减少. 此外，指数 h,k,l 的范围还可根据实测的 R_2 自动选择，如从 $h_{max}=R_2a/(L\lambda)$，$k_{max}=R_2b/(L\lambda)$，$l_{max}=R_2c/(L\lambda)$ 选择 h,k,l 最大的整数. 因此，这种算法近年来得到较多的应用[27-30]. 不过，我们在使用这种算法中发现，除了给出正确的约化解外（见图 5.19 中 Ⅰ），它还会给出一些非初基解（见图 5.19 中 Ⅱ），这时 $h_1k_1l_1$ 及 $h_2k_2l_2$ 不但不是两个距中心

最近的衍射斑点，并且由它们所构成的二维网格还不能包括所有的衍射斑点。在电子衍射物相分析工作中，这种与其他晶带或其他晶体的电子衍射图的巧合并不是个别现象，特别是在晶体的点阵常数较大、倒易阵点相距较近的情况下，更是如此。Griem 及 Schwaab[30]解决这一矛盾的办法是根据计算得出的[uvw]，再按 uvw 法求出约化胞，与 hkl 法的计算结果对比，如不符合即略去。这实际上是把两种算法结合在一起，似嫌繁琐。在我们的改进算法中，找出初基解的判据，直接将非初基解剔除[31]，计算程序见附录C，框图见图5.20。

对于初基空间点阵P，倒易点阵平面的初基共轭矢量是 $\mathbf{r}_1^*=h_1\mathbf{a}^*+k_1\mathbf{b}^*+l_1\mathbf{c}^*$ 及 $\mathbf{r}_2^*=h_2\mathbf{a}^*+k_2\mathbf{b}^*+l_2\mathbf{c}^*$，且 $\mathbf{r}_1^*\times\mathbf{r}_2^*=A\mathbf{u}$，$A=1$（单位是 $V\mathbf{c}^*$）。我们就以 $A=1$ 作为正确标定的判据，所有 $A>1$ 的解都是非初基解。例如 $h_1k_1l_1=20\bar{1}$，$h_2k_2l_2=02\bar{1}$，$uvw=112$，$A=2$，这显然是应摒弃的解。这里，A是非初基胞与初基胞的面积比，也就是非初基胞中的阵点数目。对于非初基的布喇菲点阵，由于点阵消光，与消光衍射相对应的倒易阵点可以略去。在倒易点阵平面内，如这些应略去的倒易阵点本来就不存在，倒易点阵平面的初基胞对于简单点阵也是初基的，A仍等于1。如果倒易点阵平面包括有这种因消光而略去的阵点，倒易点阵平面的初基胞对布喇菲点阵是初基的，但对初基的简单点阵就不再是初基的，因此

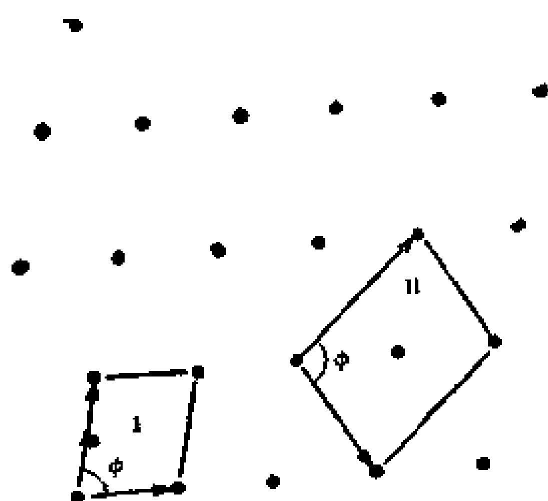


图 5.19 二维倒易点阵平面的约化胞Ⅰ与非初基胞Ⅱ

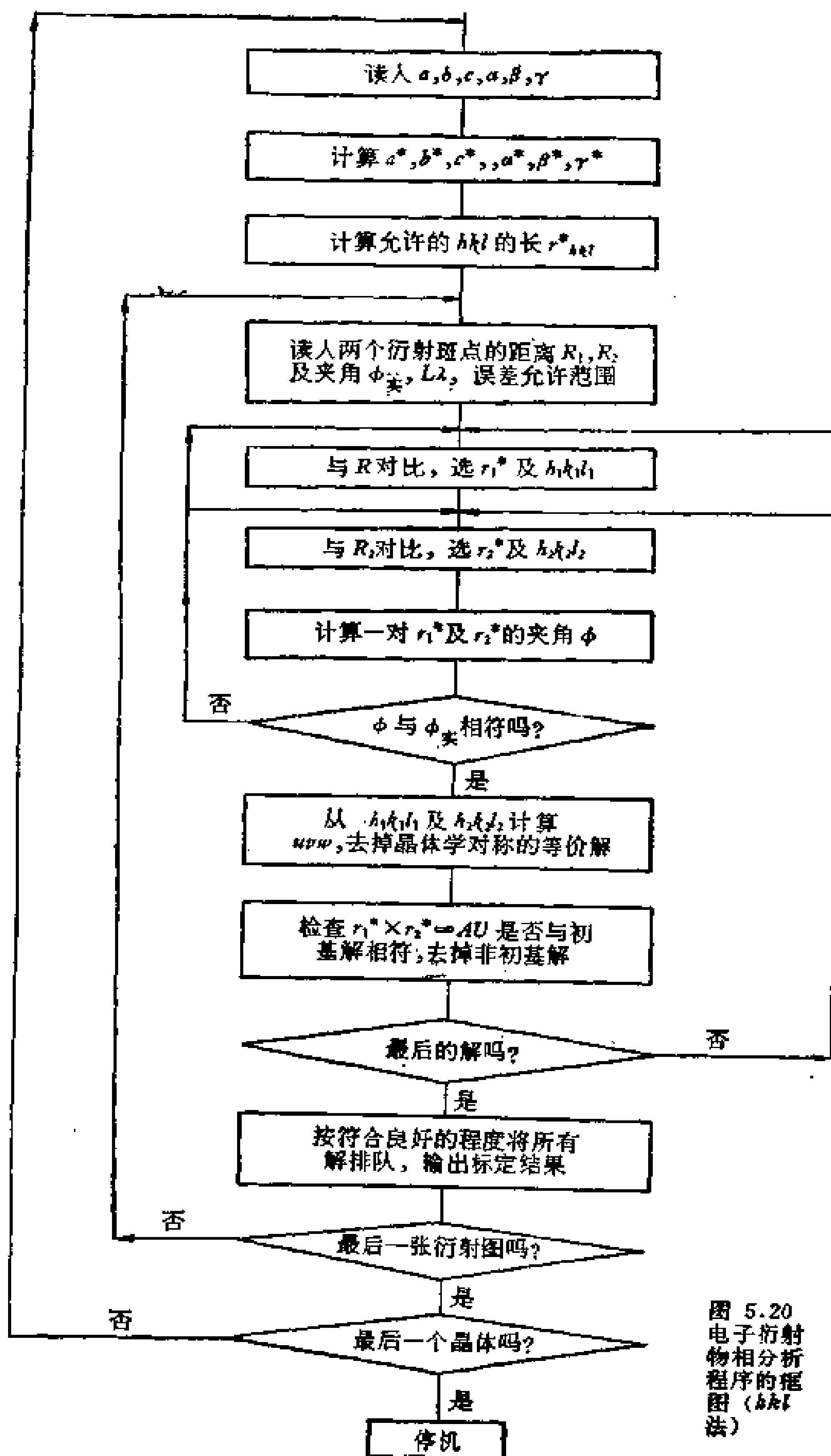


图 5.20 电子衍射物相分析程序的框图（hkl 法）

$A>1$. 下面对不同的非初基布喇菲点阵，找出倒易点阵平面初基胞的A值规律.

对体心点阵 I，只有$h+k+l=2n$的衍射允许出现，因此禁止衍射的h,k,l指数不是全奇就是一奇二偶. 在u,v,w的各种可能组合中，只有全奇的u,v,w与这些h,k,l不满足晶带定律$hu+kv+lw=0$，我们称之为不相容. 换句话说，指数为全奇的$(uvw)^*$倒易点阵平面上无因消光略去的倒易阵点，因此$A=1$. 在u,v,w不能同时为偶数的前提下，这相当于$u+v=2n_1, v+w=2n_2$. 对于指数为一奇二偶或二奇一偶的$(uvw)^*$，不但包含有与消光对应的阵点，且在r_1^*, r_2^*及$r_3^*(r_3^*=r_1^*\pm r_2^*)$中还有一个的指数为全偶，因此$A=2$. 对于底心点阵 C，指数$h,k$为一奇一偶的衍射消光，$l$可以为奇数也可以为偶数. 只有$u,v,w$为奇、奇、偶与此不相容，$A=1$. 在$u,v,w$不能同时为偶数的前提下，这实际上就是$u+v=2n_1, w=2u_2$. 对其它的$(uvw)^*$，$A=2$. 这些数据都列于表5.6中.

菱面体点阵如用六角坐标描述（H点阵），只有$\bar{h}+k+l=3n$的衍射允许出现. 显然，当h,k,l三个指数中有两个为3的倍数时，另一个指数亦必为3的倍数，$A=3$. 将衍射出现的条件与晶带定律结合在一起得$-3nu+k(u+v)+l(u+w)=0$. 从$\bar{h}+k+l=3n$中可以看出，$A=1$的条件是r_1^*, r_2^*或r_3^*的指数不能全是3的倍数：如$h=3n_1$，则$k+l=3u_2$，且k,l都不等于3的倍数；如$h\neq 3n_1$，则$k+l\neq 3n_2$，且k,l中一个为3的倍数，另一个就不能是3的倍数；或k,l都不是3的倍数. 这就要求上述式中的

$$u+v=3n_1,$$

$$u+w=3n_2,$$

上两式相加得$\bar{u}+v+w=3n_3$.

表 5.6 布喇菲点阵类型中 $(uvw)^*$ 倒易点阵平面初基胞的判据 A

布喇菲点阵		倒易点阵			
点阵类型	h,k,l 允许出现的条件	点阵类型	$(uvw)^*$	A	其他 $(uvw)^*$ 的 A
I	$h+k+l=2u$	F	$u+v=2u_1$, $v+w=2u_2$	$1^{(1)}$	2
F	$h+k=2u_1$ $k+l=2u_2$	I	$u+v+w=2u$	$2^{(1)}$	4
C	$h+k=2u$	C	$u+v=2u_1$, $w=2u_2$	$1^{(1)}$	2
H	$\bar{h}+k+l=3u$	H	$\bar{u}+v+w=3u_1$ $u+v=3u_2$	$1^{(2)}$	3

(1) $N\neq 2u$ 的高阶劳厄带不出现；

(2) $N\neq 3u$ 的高阶劳厄带不出现。

上述三个条件中可任选两个作$A=\pm1$的条件；对其他的$(uvw)^*$，$A=3$。

面心点阵F的衍射条件$h+k=2n_1$及$k+l=2n_2$与晶带定律结合在一起得

$$2n_1u+k(v-u-w)+2n_2w=0.$$

$h_1k_1l_1$ 及 $h_2k_2l_2$ 这两套指数都为偶数时，$A=4$；两套指数都为奇数时，因为 $h_3k_3l_3$ 为全偶，$A=2$；一套为全奇，一套为全偶时，$A=2$。由此可见，$A=2$ 的条件是 k_1,k_2(或 h_1,h_2 等) 中有一个指数为奇数，这就要求上式中的 $v-u-w=2n_1$ 或 $v+u+w=2n$。$(uvw)^*$的三个指数不能同时为偶数，只能是二奇一偶，$A=2$。对其他的$(uvw)^*$，$A=4$。

根据布喇菲点阵类型及晶带轴的具体指数，如标定结果A大于表 5.6 中所列的数值，即为应摒弃的非初基解。

表 5.6 中中间一列$(uvw)^*$的晶体几何意义是，通过原点的$(uvw)_0^*$倒易点阵平面上无与点阵消光对应的阵点。与消

光对应的阵点则单独地排列在与$(uvw)_0^*$平行的高层$(uvw)_N^*$面上，在I,C,F布喇菲点阵中，$N\neq 2n$，在H点阵中$N\neq 3n$。换句话说，对于这些$[uvw]$，$N\neq 2n$或$N\neq 3n$的高阶劳厄带不出现。Andrews等曾对I及F点阵中高阶劳厄带的阶数N进行过分析，但未涉及C与H点阵[32]。有趣的一点是，从表5.6可以看出，倒易点阵中这些u,v,w的条件与同类型的布喇菲点阵中h,k,l允许出现的条件基本相似。

滑移对称面引起的系统消光，在有些情况下也会使倒易点阵坐标平面上有半数倒易阵点可以略去[18]。在这种情况下，非初基解的判据也可仿照上面的办法得出。

5.3.3 电子衍射物相分析

X射线衍射一直是物相分析的主要手段，但是电子衍射的应用日益增多，与X射线物相分析相辅相成。首先，电子衍射物相分析的灵敏度非常高，就连一个小到几百甚至几十埃的微晶也能给出清晰的电子衍射图，因此它的检测极限非常低，适用于i. 试样总量很少，如大气中的微量粉尘，金属表面的氧化或污染层，半导体的外延生长等；ii. 待定物相在试样中含量很低，如晶界的微量沉淀，第二相在晶内的早期预沉淀过程等；iii. 待定物相的颗粒非常小，如结晶开始时生成的微晶，粘土矿物等。其次，选区或微区电子衍射一般都给出单晶电子衍射斑点图，当出现未知的新结构时，可能比X射线多晶衍射谱易于分析。另一方面还可以得到有关晶体取向关系的资料，如晶体生长的择尤取向，析出相与基体的取向关系，惯态面等。第三，电子衍射物相分析可以与电子显微镜观察同时进行，还能得到有关物相的大小，形态，分布等重要资料，特别是新近发展起来的晶体结构象，可以直接分辨晶体结构及

原子尺度的晶体缺陷，这是X射线物相分析所不能比拟的。此外，还可在电子显微镜中加上电子能量损失谱仪或X射线能量色散谱仪等附件，直接得出微晶的化学成分。因此，电子衍射物相分析已成为研究晶体材料的微观结构所不可缺少的方法。

在强调电子衍射物相分析的优点时，也应充分注意其弱点。灵敏度越高，越应注意可能引起的一些假象，如制备好的试样在大气中放置一段时间，有时会有飘尘颗粒落上；试样制备过程中也有可能带入各种极微量的杂质，如水质不纯；甚至在电镜观察过程中晶体表面氧化；都会给出这些杂质的电子衍射图。除非一种物相的电子衍射图经常出现，我们不能轻易断定这种物相的存在。就是我们观察了上千个晶粒，如它们的线性长度是1微米，加起来也不过 10^{-10} 克的量级。因此，我们对电子衍射物相分析结果要持有分析的态度，并尽可能与X射线物相分析等结合进行。

图5.20是用 hkl 法自动标定电子衍射图的粗框图。每输入一个物相的点阵参数，就用 hkl 法对所有测量得到的电子衍射图进行一次标定，并输出标定结果。然后再输入下一个物相的点阵参数并进行自动标定，如此重复下去，直到所有可能出现的物相都对比过为止。只有当一种物相经常出现才能认为标定是可靠的，有人认为至少有三张电子衍射图与一种物相对应，才能初步认为这种物相存在。

电子衍射图正确标定的关键是实验误差与给定的允许误差范围。试验误差应尽可能小，但这要受到许多试验条件的限制。一种是系统误差，如衍射常数 $L\lambda$ 的变化影响所有衍射斑点的位置，而它又是一个随试样位置及物镜电流而变的量；尽管我们经常标定这个重要参数，采取各种措施保持它固定不变，但在日常工作中难免仍有波动。另一种是偶然误差，

如长度及角度的测量误差，每一个斑点的测量误差是不一样的。允许误差范围给的过严，可能漏掉一些甚至得不到标定的解，过宽则又可能会给出过多的解，其中有一些属于巧合情况。例如，当允许的误差是 $\Delta R = 0.075$ 毫米，$\Delta\phi \approx 2°$ 时得到标定的解，而当 $\Delta\phi = 1°$ 时就得不到解[29]。一般来说，衍射斑点位置的测量值的允许误差范围是，长度为 0.1 毫米或 3—5%，角度是 2°。使用长度的比值如 R_2/R_1 可以消去由 $L\lambda$ 变化引起的系统误差，这在很多情况下是很有利的[22]。

衍射常数 $L\lambda$ 应尽可能准确，这已在 4.2.4 节中做了较细致的讨论。在自动标定中，我们还可以根据初步标定结果使 $L\lambda$ 值优化。有时在 $L\lambda$ 值优化后却得到与另一套物相对应的标定结果[23]。

虽然距中心最近而又不在一个方向上的两个衍射斑点（包括两个距离 R_1 及 R_2 与夹角 $\phi_{实}$）能表征一张电子衍射图的几何特征，有些作者选三个衍射斑点（$\mathbf{r}_3^* = \mathbf{r}_1^* \pm \mathbf{r}_2^*$）的距离 R_1, R_2, R_3，这比测量角度 $\phi_{实}$ 方便一些。有些作者甚至选四、五个衍射斑点进行自动标定，因为这可以排除一些似是而非的解，例如除选与 $\mathbf{r}_1^*, \mathbf{r}_2^*$ 对应的 R_1，R_2 外，还选与 $\mathbf{r}_3^* = \mathbf{r}_2^* + \mathbf{r}_1^*$ 及 $\mathbf{r}_4^* = \mathbf{r}_2^* - \mathbf{r}_1^*$ 对应的 R_3 及 R_4。在进行自动标定前，先检查这四个衍射斑点的测量值是否在允许误差内自洽，否则即舍去[30]。

5.4 晶体点阵未知情况下电子衍射图的标定

5.4.1 几何构图法

在晶体点阵未知的情况下，一张电子衍射图可以有无穷套标定结果。同一晶体的几张电子衍射图，它们的标定结果必须自洽，因此只有一套或几套解。一般说来，这种标定并不是容易做到的。但是，如果这几张电子衍射图是同一个晶体绕一个垂直于电子束的轴（最好与一个间距较小的密排衍射斑点列相重）旋转不同角度拍摄得到的，每一张电子衍射图相当于一个倒易点阵平面。我们可以根据它们间的夹角拼凑成一个三维的倒易点阵。这种几何构图法对于确定晶体点阵及其参数是很方便的。

电沉积非晶 Ni-P 合金加热到 280°C附近可形成晶化相 Ni_xP_y（成分接近 $Ni_{2.2}P$），其电子衍射图除如图 5.21 *a* 所示的呈六次对称分布的斑点外，还出现图 5.21 b 所示的矩形网格斑点衍射图，其中水平的一列斑点与图 5.21 a 相同，与其正交的密排点列的间距排除了立方晶系的可能性。为了确定晶体点阵的类型及单胞参数，利用双倾台围绕这一密排点列旋转晶体获得一系列斑点呈矩形网格分布的衍射图，其中的两张如图 5.21 c, d 所示，它们相对于图 5.21 b 的转角分别为 19° 及 29°。这与六角点阵的 $[1\bar{2}0]$ 及 $[1\bar{1}0]$ 方向与 $[0\bar{1}0]$方向间的夹角 19.1° 及 30° 相符。此外，这些矩形网格的长边（即与密排点列正交的点列的斑点间距）分别与图 5.21 a 中相应斑点 100，，110，210 距中心的距离相等。因此可以肯定晶体有六角点阵，从 *hko* 及 *ool* 衍射斑点分别

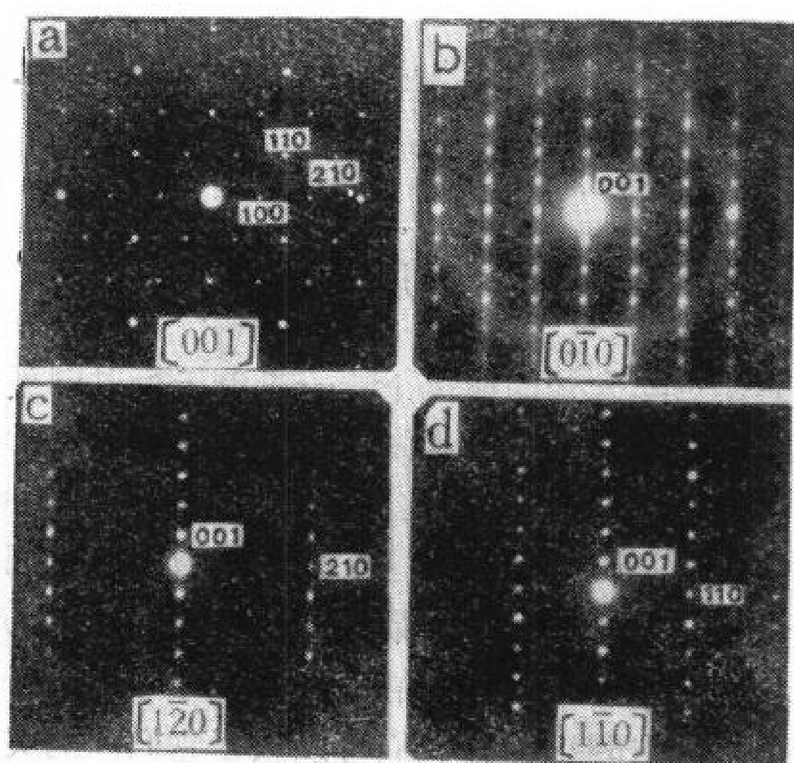


图 5.21 Ni_2P，相不同取向的电子衍射图，b, c, d 是同一晶体绕密排的 *ool* 点列旋转不同角度拍摄的[33]。

计算出 a=6.73 埃，c=9.42 埃[33]。

此外，孟宪英和郭可信还用这种方法确定了一种含钒的硅酸铁矿物具有正交点阵，a=23.2 埃，b= 9.2 埃，c= 13.2 埃[40]。

5.4.2 三维约化胞法[26]

在 1.4 节中已经指出，正空间点阵中的 Niggli 约化胞是唯一的，并与布喇菲胞有确定的几何关系，因此我们可以用约化胞来确定晶体点阵的单胞类型，这要比 5.4.1 节中讨论的几何构图法简单，只要选三个不在一个平面上的衍射斑点就可以得出倒易点阵中的一个初基胞，但实验数据的精确度要

求高，计算工作量也较大，因此我们编写了电子计算机自动标定程序[26]。近来还有一些类似的工作陆续发表[42,43]。

1. 原理

在电子衍射试验中，选择不在一张底片上的三个衍射斑点，相当于不在一个平面上的三个倒易阵点，构成倒易点阵的一个初基胞，初基矢量集是 $\mathbf{r}^*$. 由此出发的标定步骤如图 5.22 所示，其中需要说明的有下列三点：

(1) 倒易点阵中的初基胞　首先，在一张衍射底片中选两个距中心较近的衍射斑点，然后利用样品台倾斜装置将晶体试样在电子显微镜中顺时针转动 ψ 角，得出第三个距中心较近的衍射斑点。相应的三个倒易矢量的极如图 5.23 所示。P_1, P_2 是 $\mathbf{r}_1^*$, $\mathbf{r}_2^*$ 的极，P_3' 是 $\mathbf{r}_3^*$ 在旋转 ψ 角后的极，从 P_3' 反时针旋转 ψ 角，即得出 $\mathbf{r}_3^*$ 的极 P_3. $\mathbf{r}_1^*$ 及 $\mathbf{r}_2^*$ 间的夹角 γ^* 可直接由第一张底片中量出，α^* 及 β^* 可由球面三角公式计算得出：

$$\cos\alpha^* = \sin\phi_2\sin\phi_3\cos\psi + \cos\phi_2\cos\phi_3, \quad (5.25)$$

$$\cos\beta^* = \sin\phi_1\sin\phi_3\cos\psi + \cos\phi_1\cos\phi_3,$$

ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 分别是这三个衍射斑点到中心连线与旋转轴间的夹角。

(2) 约化步骤　三维点阵中求约化胞的方法，在原理上与 5.3.1 节中讨论的求平面约化胞相仿，只不过是较为复杂而已。Křivý 及 Gruber 曾给出详细的算法，根据 Niggli 约化条件(见表 1.5)，逐条约化。特殊约化条件 a 到 f 共有六个步骤[41]。我们在编写约化程序时，进一步把约化条件 a 及 b 合并起来，把 c, d 及 e 合并起来处理，用两个循环完成。为了标定衍射斑点的指数，我们还考虑了约化过程中点阵矢量的

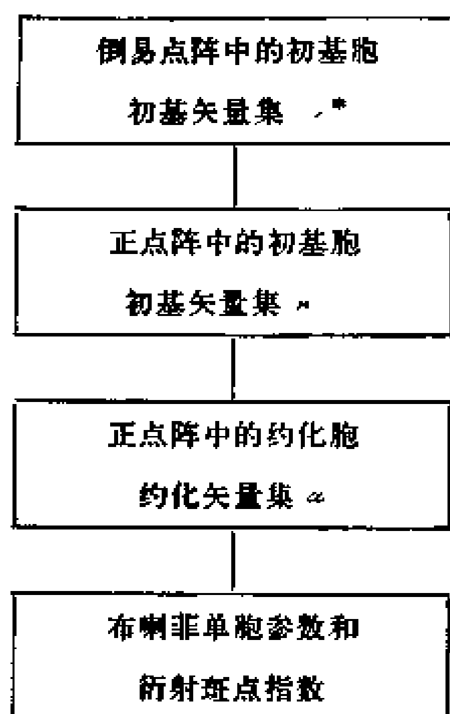


图 5.22 标定步骤

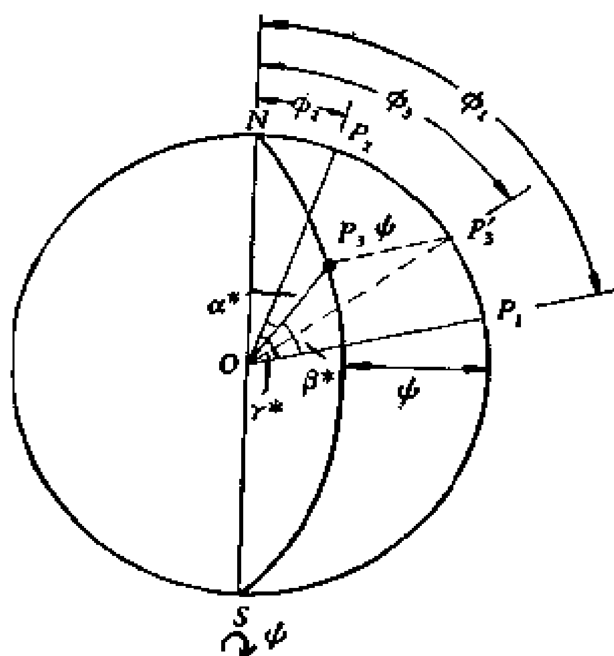


图 5.23 倒易点阵中初基矢量 r_1^*、r_2^*、r_3^* 的极坐标变换.

初基矢量集 $\mathscr{P}$ 与约化矢量集 $\mathscr{A}$ 的关系是

$$\mathscr{P}=\mathscr{U}\mathscr{A};\tag{5.26}$$

反之,

$$\mathscr{A}=\mathscr{U}^{-1}\mathscr{P}.\tag{5.27}$$

设初基矢量集 $\mathscr{P}$ 的坐标是 100/010/001，矩阵 $\mathscr{U}^{-1}$ 即约化后的坐标或指数矩阵. 在倒易点阵中

$$\mathscr{P}^*=\mathscr{V}\mathscr{A}^*,\tag{5.28}$$

$\mathscr{A}^*$是与约化矢集 $\mathscr{A}$ 对应的倒易矢量集. 比较(5.26)与(5.28)式, $\mathscr{V}$ 与 $\mathscr{U}$ 间有转置逆矩阵的关系

$$\mathscr{V}=\tilde{\mathscr{U}}^{-1};\tag{5.29}$$

因此，只要将约化后的坐标或指数矩阵 u^{-1} 转置，即可得出三个衍射斑点的以约化矢为基的指数。

为了使初基矢量间的夹角变为全是锐角或全是钝角（包括直角），一般采用 $s_{23}s_{31}s_{12}$ 这个连乘为判据．如 $s_{23}s_{31}s_{12}>0$，令 $s_{ij}(i\neq j)$ 全为正值，否则全为负值．这种方法无法判断哪些坐标应反号．为此我们逐个判别 $s_{ij}(i\neq j)$ 的正负号．在一正两负或一负两正的情况下，改变一个轴及相应坐标的正负号，就可以使三个 $s_{ij}(i\neq j)$ 全有正值或全有负值．

(3) 布喇菲单胞　44种约化胞与 14 种布喇菲单胞对应，根据约化胞的 Niggli 矩阵类型，可以确定布喇菲单胞的类型[34-36]．为了与约化胞区别，布喇菲单胞的单位矢量集和点阵平面指数分别用 $a_{\mathscr{B}}$ 及 $h_{\mathscr{B}}$ 表示，

$$a_{\mathscr{B}}=\mathscr{C}a, \tag{5.30}$$

$$h_{\mathscr{B}}=\mathscr{C}h; \tag{5.31}$$

对应矩阵 $\mathscr{C}$ 可由两种胞的几何对应关系直接得出（见文献[35]及[36]）．

2．试验、测量与计算

从上述讨论可以看出，正确标定的关键是要能找出 Niggli 矩阵中 s_{ij} 间的内在联系，从而能确定约化胞的类型及与其对应的布喇菲单胞，这就对试验数据的精度提出了较高的要求．实践证明，衍射斑点距中心的距离 R 的测量误差应小于±0.2 毫米，夹角 ϕ 的误差应小于±0.5°．这在试验与测量方面还是可以达到的．但是旋转角 ψ 很难测准，误差有时达±3°．另一方面，约化胞参数是从一些较大的量经过约化运算得出的较小的量，因此误差较大．这些都要在计算方法上采取一些措施才能克服．

(1) 试验　电子衍射试验提供的原始数据包括：衍射常

数 $L\lambda$，旋转角 ψ，衍射斑点至中心连线的长 R 及其与旋转轴间的夹角 ϕ。衍射常数 $L\lambda$ 仅影响最后计算得出的布喇菲单胞参数的绝对值，对 Niggli 矩阵元间的内在关系及指数的正确标定并无影响，因为它对三个倒易矢量的长 $r^*=R/L\lambda$ 有同等程度的影响。换句话说，它只改变约化胞的大小而不改变其形状。使用 TlCl，Au 等晶体物质做内标可以提高衍射常数的测量精度。衍射斑点的强度应尽可能围绕入射电子束呈对称分布，以得到较准确的旋转角 ψ。

旋转轴的具体位置随电子束的加速电压而改变，又不易测准。为了提高试验及测量的精度，可将晶体试样绕入射电子束(图 5.23 中的 O 点)旋转，直到衍射斑点 2 与旋转轴 NS 相重。在这种情况下，在旋转 ψ 角前后拍的两个电子衍射图中都有衍射斑点 2 出现。一则 $\phi_2=0$，$\phi_1=\gamma^*$，$\phi_3=\alpha^*$；后两个角都是两个衍射斑点与中心连线间的夹角，测量的准确度较高。二则以斑点 2 距中心的距离 R_2 为准，斑点 1 和 3 距中心的相对距离 R_1 和 R_3 也容易测准。

表 5.7 铜中一种物相的电子

输入数据 $R_1=13.10$ $R_2=11.40$ $R_3=6.00$

h_1	k_1	l_1	h_2	k_2	l_2	h_3	k_3	l_3	s_{11}	s_{12}
0	2	−1	2	1	0	1	0	0	20.632	26.561
0	2	−1	2	1	0	1	0	0	20.642	25.676
0	−2	1	2	−1	0	1	0	0	20.569	25.090
0	−2	1	2	−1	0	1	0	0	20.709	24.672
0	−2	1	2	−1	0	1	0	0	20.597	24.309
0	−2	1	2	−1	0	1	0	0	20.627	24.072
0	2	−1	2	1	0	1	0	0	20.617	25.490
约化胞参数									a	b
									4.540	5.048

(2) 测量　单晶的电子衍射图与X射线旋进照像都相当于一个倒易点阵平面的投影，衍射斑点几何关系的精确测量问题也是相同的。根据Buerger的有关旋进照像法的专著[37]，角度测量的精度可达5′，长度测量的精度是0.1毫米，甚至0.05毫米。这是不难做到的，例如ZEISS G 3型黑度计的圆盘上的刻度是1°，游标读数是0.1°；水平与垂直平移的刻度是1毫米，游标读数是0.1毫米。测量长度应尽量利用点列间的间距和夹角，由此计算出衍射斑点间的距离，这要比直接测量两个衍射斑点间的距离准确。使用新近发展的电子光学方法，还可以得到更高的测量精度[38,39]。

(3) 计算　旋转角ψ的测量误差较大，直接影响约化计算。为此，在我们编写的计算约化胞和布喇菲胞的EDCELL电子计算机程序中，不用或不直接使用测量的$\psi_{试验}$。在计算约化胞时，我们从$\psi_{初值}=\psi_{试验}-3°$开始算起，每隔1°算一次约化矢的标量积s_{ij}(表5.7)，从中找出与最合理的s_{ij}值对应的ψ的一次近似值。这是比较关键的环节，需要熟悉44种

衍射图的约化计算结果

$PHI_1=67.10$　$PHI_2=0.00$　$PHI_3=90.00$　$L\lambda=27.20$

s_{33}	s_{23}	s_{31}	s_{12}	PSI
73.385	4.659	0.569	0.161	7.00
57.558	0.916	1.016	0.201	8.00
46.941	−1.606	−1.268	−0.270	9.00
39.265	−3.433	−1.452	−0.364	10.00
33.448	−4.800	−1.606	−0.362	11.00
29.088	−5.837	−1.719	−0.385	12.00
53.985	0.065	1.083	0.245	8.30
c	α	β	γ	
7.347	89.894	88.135	89.385	

Niggli 矩阵的类型，才能作出正确的判断。其中的 34 种 Niggli 矩阵中，有两个 $s_{ij}(i \neq j)$ 彼此相等或都等于零，经过试算还是可以找到约化胞的正确答案的。对于有三个 $s_{ij}(i \neq j)$ 相等或全等于零的 12 种 Niggli 矩阵，这是比较容易做到的。表 5.7 给出钢中一种第二相的试算结果。当 ψ 由 7° 变化到 12° 时，约化矢的一些标量积有相当大的变化，而当 $\psi = 8°$ 时，$s_{ij}(i \neq j)$ 的绝对值都比较小。围绕 ψ 的这个一次近似值，每隔 0.1° 再试算一次，找出 ψ 的二次近似值 8.3°（详细计算从略）。从 $s_{11} \neq s_{22} \neq s_{33}, s_{23} \simeq s_{31} \simeq s_{12} \simeq 0$ 可以断定这个约化胞与简单正交布喇菲胞对应。对应矩阵 $\mathscr{C}$ 是 100/010/001，约化胞参数即布喇菲胞参数，衍射斑点的指数也不变。

如前所述，约化胞参数是由一些数值较大的量经过若干次约化计算得出的较小的量，误差较大，如约化计算给出的 c 是 7.347 埃，而下面给出的直接计算结果是 6.851 埃。表 5.7 中一些 $s_{ij}(i \neq j)$ 随 ψ 的显著变化也说明这一点。但是，衍射斑点的指数都是整数，在 ψ 的一定变化范围内，指数的绝对值不变，只有由于 $s_{ij}(i \neq j)$ 在零附近变化引起的正负号的改变。因此，在标定了衍射斑点的指数后，可以从未经约化计算的原始试验数据，直接计算出布喇菲胞参数。对于对称性不低于正交晶系的晶体，从三个衍射斑点距中心的距离即可计算出单胞参数。由于这些计算中不包括 ψ 角，得出的单胞参数的准确度较高。从直接计算得出的 $a = 4.526$，$b = 5.191$，$c = 6.851$ 埃可以肯定这个简单正交晶体是 Fe_3C（X 射线衍射测定的单胞参数是 $a = 4.524$，$b = 5.088$，$c = 6.741$ 埃）。对于单斜晶系的晶体，可用三个衍射斑点距中心的距离和一个夹角（γ^*）直接计算出单胞参数。

为了得到正确的标定，除了测量的准确度应达到 ±0.2 毫米和 ±0.5° 外，还应尽可能选距中心较近的低指数衍射斑点。

这样，约化的次数少，s_{ij} 开始约化的数值小，由约化计算引入的误差相应减小。

参考文献

[1] B. K. Vainshtein: Structure Analysis by Electron Diffraction (1964), 42.
[2] H. M. Otte, J. Dash, H, F. Schaake: *Phys. Stat. Sol.*, **5** (1964), 527.
[3] W. Pitsch: *Phil. Mag.*, **15** (1967), 437.
[4] P. L. Ryder, W. Pitsch: *Phil. Mag.*, **18** (1968), 807.
[5] J. F. Brown, D. Clark: *Acta Cryst.*, **5** (1952), 615.
[6] D. Munson, M. J. Wheeler: *J. Inst. Metals*, **96** (1968), 252.
[7] J. A. Gard: *Brit. J. Appl. Phys.*, **7** (1956), 361.
[8] J. A. Gard, H. F. W. Taylor: *Amer. Min.*, **43** (1958), 1.
[9] P. B. Hirsch et al.: Electron Microscopy of Thin Crystals (1965), 114.
[10] J. A. Gard ed.: The Electron Optical Investigation of Clays (1971), 27.
[11] 金属研究所电镜实验室：金属学报，**12** (1976), 198.
[12] 李春志：物理学报，**28** (1979), 514.
[13] R. D. Burbank, R. D. Heidenreich: *Phil. Mag.*, **5** (1960), 373
[14] O. Hasse, R. D. Heidenreich: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 1840.
[15] D. W. Pashley. M. J. Stowell: *Phil. Mag.*, **8** (1963), 1605.
[16] C. W. Wayman, R. Bullough: *Trans.AIME*, **236** (1966), 1711.
[17] 王仁卉：康立山，孙天锡，万宪：金属学报，**14** (1978), 304.
[18] 郭可信：物理学报，**27** (1978), 473.
[19] J. W. Menter: *Proc. Roy.Soc.*, **A236** (1956), 119.
[20] J. W. Menter: *Adv. Phys.*, **7** (1958), 299.
[21] 杨国力，艾宝瑞：单晶高压电子衍射分析法 (1979).
[22] 金属研究所电镜实验室：金属学报，**11** (1975), 183.
[23] R. A. Ploc: Atomic Energy of Canada Limited, AECL-5556(1976).
[24] B. Gruber, *Acta Cryst.*, **A26** (1970), 622.
[25] 杨奇斌，叶恒强：物理学报，**29**,(1980),1033.
[26] 郭可信：物理学报，**27** (1978), 160.
[27] R. Bucksch, *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973), 304.
[28] B. L. Rhoades, *Micron*, **6** (1975), 123.
[29] R. P. Geohler, P. Rao: *Metallography*, **10** (1977), 415.
[30] W. Griem, P. Schwaab: *Practical Metallography*, **14** (1977), 389.
[31] 郭可信，刘平：物理学报，**29**(1980),1080.

[32] K. M. Andrews et al: Interpretation of Electron Diffraction Patterns (1971), 39.
[33] 郭可信，梁金忠，孟宪英，吴玉琨：物理学报，31(1982)，№. 7.
[34] P. Niggli, Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, Handbuch der Experimentalphysik, Band 7, Teil 1, (1928), 108-176.
[35] International Tables For X-Ray Crystallography, 1 (Third Edition) (1969), 530-535.
[36] L. V. Azároff, M. J. Buerger, The Powder Method In X-Ray Crystallography (1958), 124-159.
[37] M. J. Buerger, The Precession Method In X-Ray Crystallography (1964), 76.
[38] E. E. Laufer, J. T. Jubb, and K. S. Milliken, *J. Phys. E:Sci. Instrum.*, **8** (1975), 671.
[39] J. T. Jubb, E. E. Laufer, *J. Phys. E:Sci. Instrum.*, **9** (1976), 871.
[40] 孟宪英，郭可信，矿物学报(待发表).
[41] I. Krivy, B. Gruber: *Acta Cryst.*, A32(1976),297.
[42] A. D. Mighell, J. R. Rodgers:*Acta Cryst.*, A36(1980),321.
[43] P. Fraundorf: *Ultramicroscopy*, 6(1981),227.

第六章　孪晶的电子衍射图

6.1 引　　言

孪晶是由两个或更多个同一物质单晶体按一定取向规律并排排列的双晶或多晶体。在对称性低的晶系中，例如矿物中的孪晶生长，孪晶关系比较复杂，过去曾用宏观的测角计和X射线衍射进行过较详尽的研究。常见的金属晶体的对称性较高，孪晶两部分的取向关系往往可以简单归结为按点阵的一个低指数点阵平面的反映或一个低指数点阵方向的旋转对称关系。孪晶在金属晶体中也是普遍存在的，可以概括地分为生长孪晶和形变孪晶两大类型。熔融金属的结晶，汽相或电解沉积以及固态下的再结晶，都可能有孪晶生成，统称为生长孪晶。在形变过程中，如果晶体中原子的集体而又有规律的位移造成一个具有不同取向但有同一结构的新晶体，这个新晶体就称之为形变孪晶。在固态的相变中也往往有孪晶生成，有些属于生长孪晶，有些属于形变孪晶，如马氏体相变就属于后者。

面心立方金属晶体中常常出现生长孪晶，体心立方金属晶体在低温形变过程中有时生成形变孪晶，而在六角密堆金属晶体中，这两种孪晶都经常出现。因此，关于金属与合金孪晶晶体学以及X射线研究早就受到人们的重视[1-4]。但是由于试验手段的限制，孪晶往往要长大到0.01—0.1毫米才能在光学显微镜中进行观察，并要长大到0.1—1毫米才能用X射线单晶衍射方法进行研究。由于薄晶体透射电子显微术的

新近发展，我们现在可以用选区电子衍射方法研究小至几百埃的微孪晶的晶体学关系，同时直接观察微孪晶的微观形貌，一方面显著地扩大了观察孪晶的范围，另一方面加深了我们对孪晶的精细结构的了解．例如，过去我们认为面心立方金属中很少有形变孪晶，现在已经在不少这种金属中观察到形变微孪晶．又如，外延生长的硅单晶中有时有大量微孪晶，并且有连续几次孪生的孪晶．

晶体点阵有孪晶关系，相应的倒易点阵往往也有孪晶关系(lattice conservating twin[2]除外)，因此孪晶的晶体几何关系有时可以由其电子衍射图直接反映出来，而X射线衍射方法需要把实验结果画在极射赤面投影图中，才能找出孪晶的晶体几何关系，这是用电子衍射研究孪晶的另一优点．用电子衍射研究孪晶的方法实际上就是标定电子衍射图中基体和孪晶两套衍射斑点的指数，由此找出基体和孪晶的倒易点阵间的内在联系．由于电子衍射图中既有基体的衍射斑点，又有孪晶的衍射斑点，有时还不止一套，还可能有高次孪晶和二次衍射斑点出现，因此孪晶的电子衍射图是相当复杂的[5,6]．为了简化标定衍射斑点指数的工作，我们需要了解孪生前后点阵平面指数即倒易阵点指数的变换关系及其各种表达方式，这是本章讨论的重点．

本章首先简单介绍孪晶的晶体几何关系(6.2节)及孪晶的倒易点阵与电子衍射图(6.3节)，接着用对称性最高，在金属研究中也是最常见的立方晶体讨论孪晶电子衍射图的标定方法，并导出孪生前后点阵平面、点阵方向指数变换的一般公式(6.4节)．在这个基础上引入孪晶电子衍射图的矩阵分析方法(6.5节)，这不但适用于对称性低的非立方晶系，对分析高次孪晶现象也是很有用的，例如外延生长晶体中的高次孪晶．

6.2 孪晶的晶体几何关系

孪晶是指按一定取向规律并排排列的两个（或多个）晶体，我们可以通过一定的对称操作使其中的一个晶体与另一个晶体相重．一种操作是以一定的点阵平面为反映面（如孪晶面）做镜面反映，另一种操作是绕一定的点阵方向（如孪晶轴）旋转 60°，90°，120°或 180°，其中以旋转 180°最常见．这种孪晶晶体几何关系可以用孪生切变简洁地显示出来，因此我们下面就根据滑移切变产生孪晶的几何模型说明孪晶的晶体几何关系．

图 6.1 是滑移孪生的简单示意图，它代表一个三维点阵的一个截面（切变平面）．平面 K_1 是孪生平面或孪晶面，η_1 是切变方向或孪生方向．显然，在切变过程中，孪晶部分的所有阵点都朝同一 η_1 方向运动，与 K_1 平面平行的两个相邻平

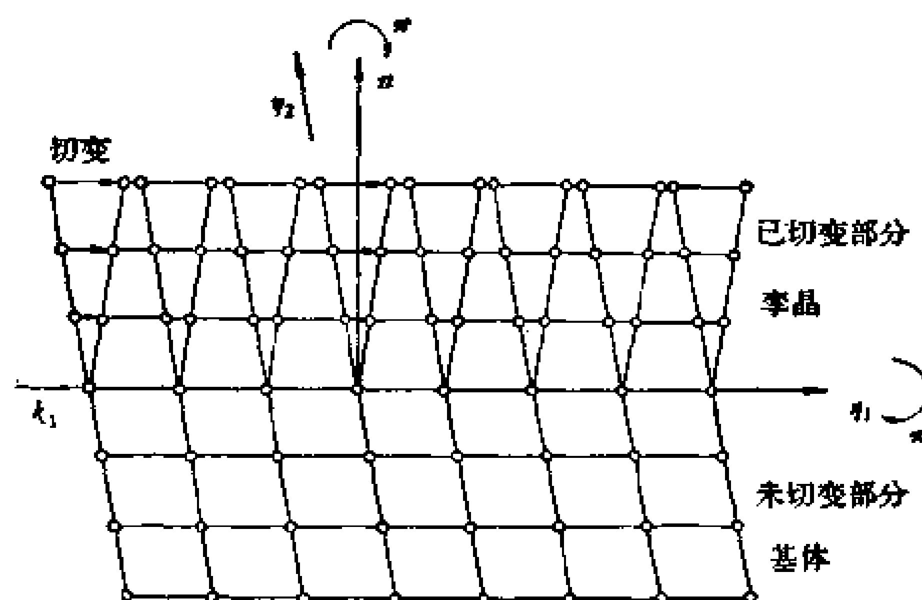
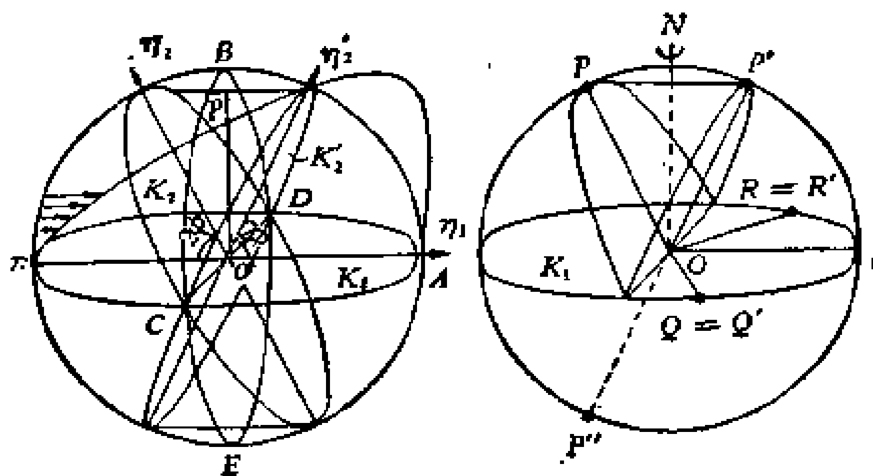


图 6.1 切变孪生的示意图

面上的阵点有相同的相对位移。因此，阵点的位移与这些阵点到 K_1 平面的距离成正比。一般说来，两个相邻平面上阵点的相对位移小于 η_1 方向的单位重复长度。孪生平面 K_1 的法线 **n** 与孪生方向 η_1 构成的平面（即图 6.1 的平面）一般称为切变平面。

孪生的切变关系还可以用一个单位球在均匀切变前后的变化加以说明。图 6.2a 是这个单位球在均匀切变后变成一个椭球的示意图。其中有两个通过球心的大圆在切变前后没有畸变，一个是孪生平面 K_1，另一个是 K_2。孪生切变后，平面 K_1 没有转动，而平面 K_2 由原来的位置转动($\pi-4\phi$)到新的位置 K_2'，但是 K_1 与 K_2(K_2')间的夹角 2ϕ 在切变前后并没有改变。除了平面 K_1 及 K_1 上的孪生方向 η_1 外，平面 K_2 及 K_2 上的 η_2 方向在孪生切变后也没有畸变，因此它们都是描述孪晶晶体几何关系的重要参量。

孪生切变生成孪晶的前提是切变前后晶体有相同的点阵和结构。显然，只要有三个不在同一平面上的点阵矢量在切变前后长度不变，夹角不变，点阵就不会改变。大圆 K_1 及 K_2 在切变后无畸变，这两个平面上的任意矢量的长度都不变。尽管 K_2 上的任意矢量在切变前后都与 K_1 有相同的夹角，但只有 η_2 才与 K_1上的任意矢量在切变前后有相同的夹角。同理，只有 η_1 才与 K_2 上的任意矢量在切变前后有相同的夹角。如果 K_1 及 η_2 的指数是有理指数（密勒指数是整数），我们就可以在 K_1 上任意选择两个点阵矢量 **OQ** 及 **OR**，它们与 η_2 (**OP**)一起组成一个不变系（图 6.2b）。孪生切变后，**OP**，**OQ** 及 **OR** 变为 **OP′**，**OQ′** 及 **OR′**。由于点阵本身有对称中心，所以 **OP″** 与 **OP′** 是等价的矢量（指数相同，方向相反）。这些矢量都在 K_1 及 K_2 这两个大圆上，切变后长度不变。由于 $\angle QOR=\angle Q'OR'$，$\angle POQ=\angle P''OQ'$，$\angle POR=\angle P''OR'$，



a

OP 长度$=1$

$S=2OP\cot 2\phi$

$=2\cot 2\phi$

b

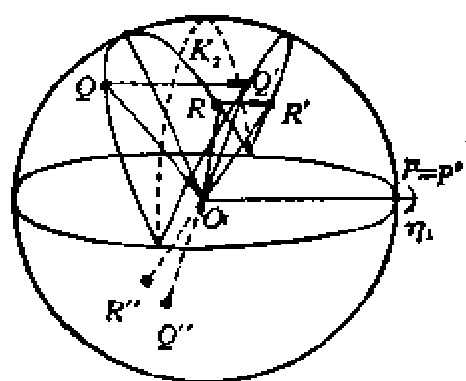
第Ⅰ类孪晶

$\angle QOR=\angle Q'OR'$

$\angle POQ=\angle P''OQ'$

$\angle POR=\angle P''OR'$

K_1, η_2 为有理数



c

第Ⅱ类孪晶

$\angle QOR=\angle Q'OR'$

$\angle POQ=\angle P'OQ'$

$\angle POR=\angle P'OR'$

K_2, η_1 为有理数

图 6.2 孪生形变生成孪晶[2]

切变后夹角也不变．这就满足了基体与孪晶有相同点阵、不同取向的孪晶条件．OP，OQ，OR 这三个点阵矢量与切变后的 OP′（OP″），OQ′，OR′ 间的对称关系是：（1）以 K_1 为镜面的反映或（2）绕 K_1 的法线 ON 旋转 180°．K_1 称为孪晶面，以它为镜面的孪晶称为反映孪晶；K_1 的法线 ON 称为孪晶轴，以它为二次旋转对称轴的孪晶称为旋转孪晶．同理，如果 K_2 及 η_1 的指数是有理指数，我们可以在 K_2 上任意选择两个点阵矢量 OQ 及 OR，它们与 η_1(OP)一起组成一个不变系（图 6.2 c）．孪生切变前后点阵矢量的对称关系是：(1) 绕切变方向 η_1 旋转 180°（OQ 及 OQ″，OR 及 OR″）；(2) 以与 η_1 正交的平面为镜面的反映（OQ 及 OQ′，OR 及 OR′）．因此，孪晶可以分为两类，在第Ⅰ类孪晶中 K_1 及 η_2 是有理指数，在第Ⅱ类孪晶中 K_2 及 η_1 是有理指数．

应当指出，孪生切变前后点阵不变并不等于晶体结构不变．点阵本身有对称中心，而晶体结构的对称群中不一定包括对称中心．在无对称中心的情况下，在孪晶关系中，除了均匀切变产生孪晶点阵外，还要包括单胞中原子位置的重新调整，才能得到晶体结构相同的孪晶．在这种情况下，OP' 及 OP'' 就不再是等价矢量，从而以 K_1 为镜面的对称操作与以 K_1 的法线 ON 为二次旋转轴的对称操作并不是等效的，因此有必要把反映孪晶与旋转孪晶区别开来．这样就有四种孪晶关系：

(1) 以孪晶面 K_1 的法线 ON 为轴的二次旋转；

(2) 以孪晶面 K_1 为镜面的反映；

(3) 以切变方向 η_1 为轴的二次旋转；

(4) 以切变方向 η_1 的正交平面为镜面的反映．

由此可见，孪晶关系由 K_1 及 η_2 或 K_2 及 η_1 确定，有时还可能有几套孪晶关系，例如属于正交晶系的 α 铀在形变后

产生的孪晶有下列几种情况[7]：

	K_1	K_2	η_1	η_2	2ϕ
1	(130)	$[1\bar{1}0]$	$[3\bar{1}0]$	[110]	81°30′
2	—	(112)	[312]	—	83°30′
3	(112)	—	—	[312]	83°30′
4	(121)	—	—	[311]	80°40′

在有对称中心的晶体结构中，我们无须区分反映孪晶与旋转孪晶。由于点阵就有对称中心，情况也是一样。这样就只有两种对称关系，一种是以孪晶面 K_1 的法线 ON 为轴的二次旋转对称关系，一种是以切变方向 η_1 为轴的二次旋转对称关系。在对称性高的点阵中，这两种孪晶对称关系也可能是等效的。例如，在面心立方点阵中，$K_1=(111)$，$\eta_1=[11\bar{2}]$。由于在立方晶系中，孪晶面 K_1 与其法线即孪晶轴有相同的指数 hkl，所以一种孪晶方式是以[111]为二次旋转轴，另一种孪晶方式是以 $[11\bar{2}]$ 为二次旋转轴。$[1\bar{1}0]$ 与这两个轴正交，构成如图 6.3 所示的三个正交的点阵方向。绕[111]的 180°旋转将位于图 6.3 平面下方的阵点 P 转到图平面上方的 T_1 位置；绕 $[11\bar{2}]$ 的 180°旋转将阵点 P 转到图平面上方的 T_2 位置。由于 $[1\bar{1}0]$ 是二次旋转对称轴，T_1 与 T_2 是等效点。所以[111]旋转孪晶与 $[11\bar{2}]$ 旋转孪晶是等效的。

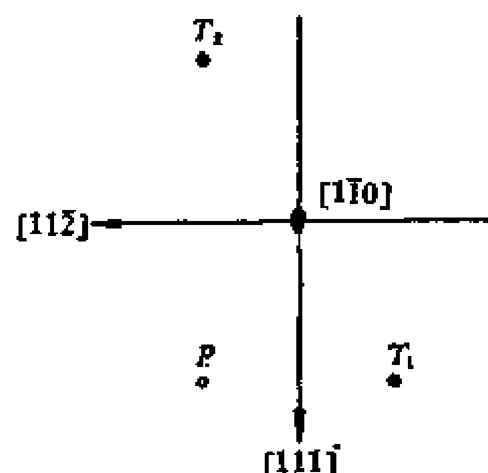


图 6.3 在立方点阵中，[111]旋转孪晶与 $[11\bar{2}]$ 旋转孪晶是等效的，○是在图面下方的阵点，• 是在图面上方的孪晶阵点。

6.3　孪晶的倒易点阵与电子衍射图[8—16]

一般说来，孪晶电子衍射图的分析实际上就是孪晶倒易点阵的分析。如前所述，晶体点阵与其倒易点阵属于相同的轴系，晶体点阵中有孪晶关系，相应的倒易点阵中自然也有孪晶关系。晶体点阵中的孪晶关系可以用二次旋转对称描述，孪晶的倒易点阵自然也可以用同一对称轴的二次旋转操作得出。换句话说，任一倒易矢量 $\mathbf{r}^*$ 或倒易阵点 hkl 绕孪晶轴 $\mathbf{n}$ 或切变方向 η_1 旋转 180° 后成为孪晶的同名倒易矢量 $\mathbf{r}_T^*$ 或倒易阵点 hkl_T。根据 6.2 节中列出的四种孪晶情况，孪晶的倒易矢量也有四种相应的情况，见图 6.4。

如果只考虑电子衍射图中衍射斑点的几何关系，也就是只考虑倒易阵点的几何意义，由于点阵有对称中心，这四种倒易矢量的对称关系也可以简化为两种旋转对称关系。但是，如果晶体结构无对称中心，结构因数 $F_{hkl} \neq F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$，也就是倒易阵点 hkl 与 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 的权重不等，我们还有必要区别反映孪晶与旋转孪晶。但是孪晶电子衍射图的分析一般仅限于指数标定、取向关系等几何因素，因此无须区分这两种孪晶。

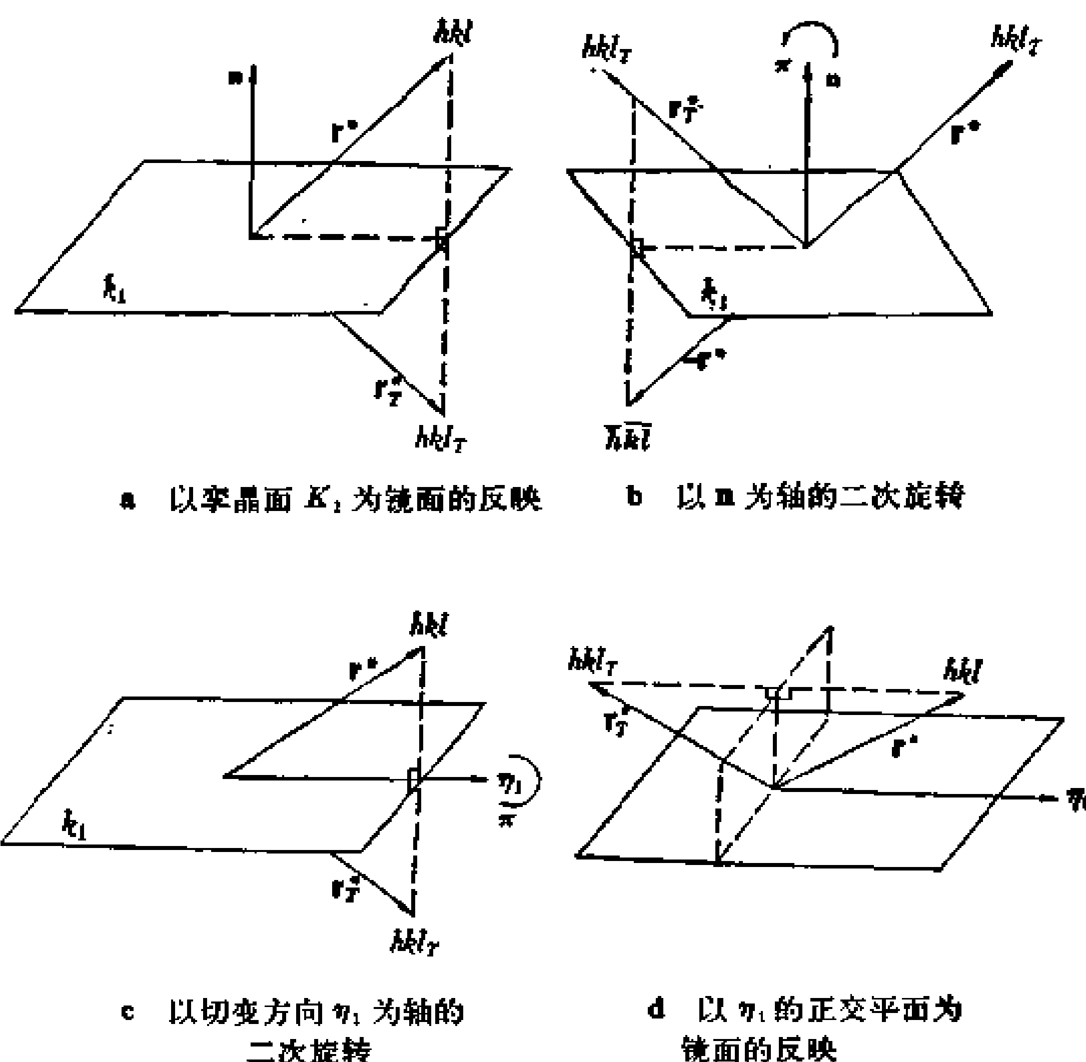
利用倒易阵点依孪晶轴或切变方向旋转 180° 就可以得出孪晶的相应倒易阵点，这是分析孪晶电子衍射图的基础。图 6.5 a 是碳化物 $M_{23}C_6$ 的电子衍射图，它的特点是：

(1) 衍射斑点排列在层线上；

(2) 0 及 ±3 层上仅有一套衍射斑点；

(3) ±1，±2 层上衍射斑点成对出现，仔细观察可以看出斑点对的间距是 0 及 ±3 层上斑点间距的 1/3。

这是典型的面心立方晶体[1$\bar{1}$0]晶带的孪晶电子衍射图，



a　以孪晶面 K_1 为镜面的反映　　b　以 n 为轴的二次旋转

c　以切变方向 η_1 为轴的二次旋转　　d　以 η_1 的正交平面为镜面的反映

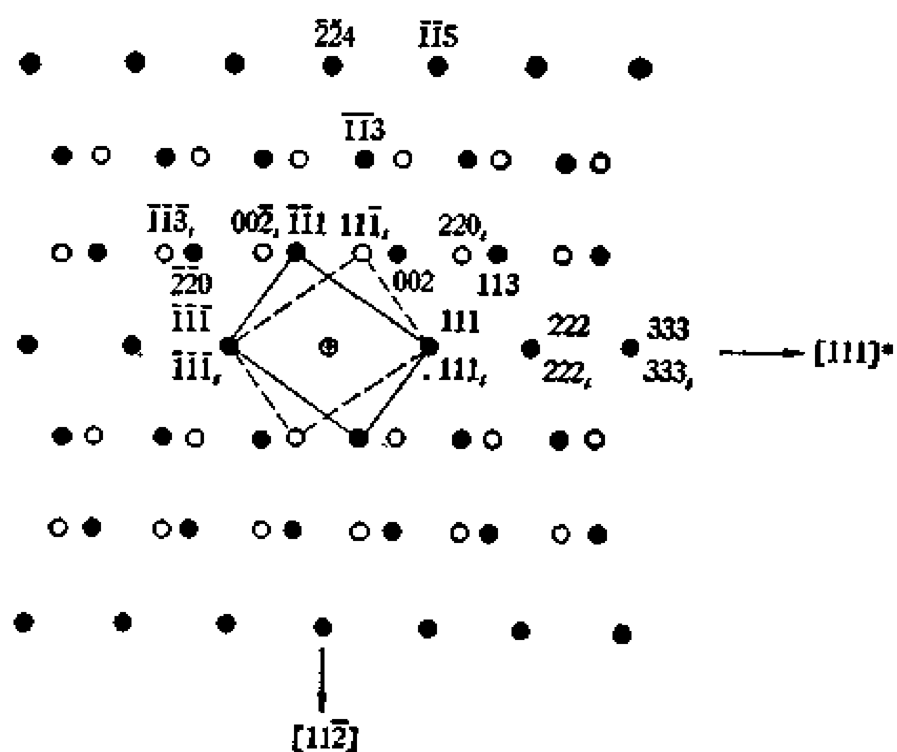
图 6.4　孪晶的四种对称关系

斑点指数见图6.5 b。

图 6.5 b 中的圆点是基体$(1\bar{1}0)^*$倒易平面上倒易阵点的分布，绕[111]轴旋转 180° 得出孪晶的倒易阵点，用圆圈表示。显然，绕$[11\bar{2}]$旋转 180°也能得出相同的孪晶倒易阵点，只不过是指数的顺序符号不同而已(在这个具体情况下，指数顺序相同，符号相反)。在 0，3 层上倒易阵点的指数 hkl 与孪晶轴的指数 HKL 满足 $Hh+Kk+Ll=3n$(n 是整数)的关系，基体与孪晶的阵点相重；而在±1，±2 层上 $Hh+Kk+Ll$



a



b

图 6.5 $M_{23}C_6$ 孪晶电子衍射图(a) 及其指数标定(b)

分别等于 3 $n\pm1$，孪晶的倒易阵点有$\pm\frac{1}{3}[111]$的位移. 这与图 6.5 a 中的孪晶衍射斑点出现的规律是一致的，进一步的分析见 6.4.2 节.

当孪晶轴与电子束正交，基体与孪晶衍射斑点间的孪晶关系是显而易见的. 但在一般情况下，孪晶轴 HKL 不与电子束正交，电子衍射图中看不出明显的孪晶关系. 有时尽管能在同一电子衍射图中标定两套衍射斑点，却也很难直接看出他们之间的孪晶关系（如图 6.10）. 为此有必要导出基体与孪晶间的指数变换关系，借此来分析孪晶的电子衍射图.

标定孪晶电子衍射图的方法基本上可分为两种类型. 一种是以基体的倒易点阵为基础，把孪晶的 hkl 倒易阵点经过指数变换成为基体倒易点阵坐标 $h'k'l'$(h',k',l' 不一定是整数)，得出基体与孪晶的合成倒易点阵. 坐落在基体$(uvw)^*$倒易面上的孪晶倒易阵点 $h'k'l'$ 与基体倒易阵点都满足衍射条件，产生基体与孪晶的合成电子衍射图. 仍以图 6.5 b 为例说明：孪晶的 $11\bar{1}_T$ 倒易阵点经过指数变换后在基体倒易点阵中的坐标是$\frac{\bar{1}}{3}\,\frac{\bar{1}}{3}\,\frac{5}{3}$，也就是$\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}5]$，因此它出现在原点到基体 $\bar{1}\bar{1}5$ 倒易阵点的三分之一处. 它的坐标还可以写为 002 $+\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$，也就是从基体 002 向 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 方向移动$\frac{1}{3}$单位，即在 002 至 $\bar{1}\bar{1}1$ 倒易阵点的三分之一处. 这种方法需要把孪晶的倒易阵点逐个地变换成基体倒易点阵中的坐标. 另一种方法是根据孪晶的晶体几何关系，把基体的晶带轴$[uvw]$变换成为孪晶的晶带轴$[u'v'w']$，根据晶带定律绘制基体的$(uvw)^*$倒易平面及孪晶的$(u'v'w')^*$倒易平面，按一定取向叠加起来，就相当于晶体与孪晶的合成电子衍射图. 仍以图 6.5 b为例说明：首先画出基体的$(1\bar{1}0)^*$倒易平面，如图中用实线画出

的平行四边形表示的二维点列. 基体的晶带轴[1$\bar{1}$0]与李晶轴[111]正交,绕[111]转180°变成[$\bar{1}$10]. 绘制李晶的($\bar{1}$10)*倒易平面，如图中用虚线画出的平行四边形表示的二维点列. 叠加时注意到坐落在李晶轴上的基体的111,222等倒易阵点应与李晶的同名倒易阵点相重，就得出合成的倒易点阵及电子衍射图.

应当指出，在立方晶系中点阵平面指数与其法线方向的指数相同，它们的李晶变换公式也相同，这是一种特殊情况，不适用于其他晶系. 在6.4节中，我们先用立方晶系的简单情况说明这两种方法的具体应用，然后在6.5节中再讨论其他晶系的标定方法.

6.4 立方晶系李晶电子衍射图的分析

6.4.1 李晶指数的变换公式

立方晶体的特征是点阵平面与其法线有相同的指数，例如李晶面(HKL)的法线是[HKL]. 一旦李晶面(HKL)为已知,就可以绕[HKL]转180°得出李晶或李晶的倒易点阵，这对于分析李晶的晶体几何关系或李晶的电子衍射图是非常有利的.

图6.6是立方晶体倒易点阵中倒易阵点的李晶关系示意图. G是基体的hkl倒易阵点，G_T是李晶中相应的倒易阵点，它在李晶倒易点阵中的指数也是hkl，为了与基体的同名倒易阵点相区别，一般用hkl_T表示. 倒易阵点G与G_T以[HKL]为轴呈二次旋转对称关系. 为了得出基体与李晶的合成倒易点阵，我们需要将李晶倒易阵点的指数hkl_T变换成

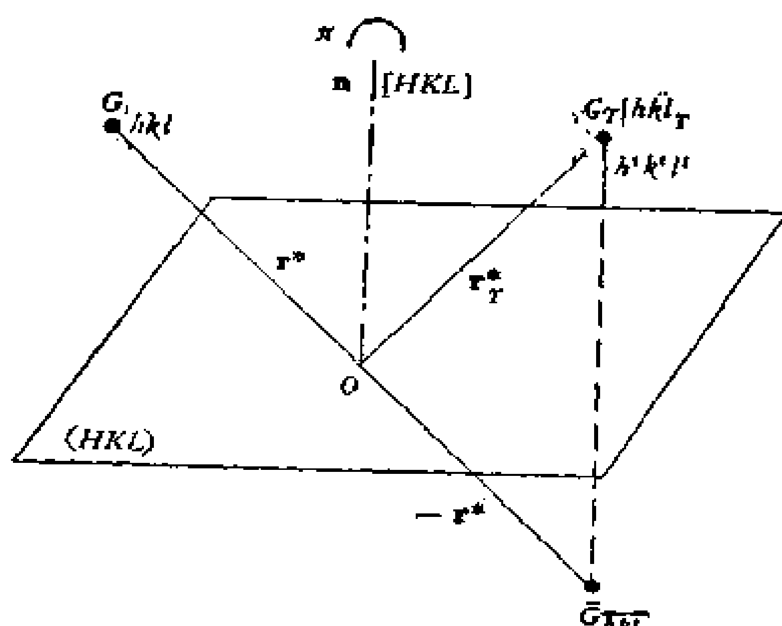


图 6.6 立方晶体倒易点阵中倒易矢量的孪晶关系

基体倒易阵点中的指数 $h'k'l'$。

在基体倒易点阵中，$\bar{G}$ 的指数是 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$，G_T的指数是$h'k'l'$，从$(-\mathbf{r}^*)\cdot(-\mathbf{n})=\mathbf{r}^*_T\cdot\mathbf{n}$ 得：

$$-(H\bar{h}+K\bar{k}+L\bar{l})=Hh'+Kk'+Ll';$$

从 $\bar{G}G_T\parallel[HKL]$得：

$$\frac{h'-\bar{h}}{H}=\frac{k'-\bar{k}}{K}=\frac{l'-\bar{l}}{L},$$

联立并对 h',k',l' 求解得：

$$\begin{aligned} h'&=-h+\frac{2H}{H^2+K^2+L^2}(Hh+Kk+Ll),\\ k'&=-k+\frac{2K}{H^2+K^2+L^2}(Hh+Kk+Ll),\\ l'&=-l+\frac{2L}{H^2+K^2+L^2}(Hh+Kk+Ll). \end{aligned} \tag{6.1}$$

这就是立方晶系中孪晶倒易阵点指数 hkl_T 转变为基体倒易点阵中的指数 $h'k'l'$ 的一般公式。用这个孪晶变换公式，还需

要作下列几点说明：

(1) 由于立方晶体中点阵平面及其法线指数相同，所以(6.1)式对点阵平面指数(hkl)(倒易点阵矢量的坐标)及点阵方向指数$[uvw]$(正点阵矢量的坐标)都适用.

(2) 推导(6.1)式时我们假设基体与孪晶是以$[HKL]$为旋转轴呈二次旋转对称关系，一般称之为旋转孪晶. 从图6.6可以看出，孪晶倒易阵点G_T也可以看作是基体倒易阵点$\bar{G}$依孪晶面(HKL)的反映，后者的指数是$\bar{h}\bar{k}\bar{l}$，因此G_T的指数应改为$\bar{h}\bar{k}\bar{l}_T$。由此可见，在反映孪晶的情况下，(6.1)式中右边各项的符号应反号。

(3) 无论是二次旋转对称还是反映对称关系，基体与孪晶都是互为孪晶，因此(6.1)式也适用于把基体的倒易点阵中的指数变换为孪晶倒易点阵中的指数。下标$_T$表示孪晶，只是在为了与基体相区别时才使用；而上标t只是表明指数经过一次孪晶变换，可以是基体的指数，也可以是孪晶的指数. 因此，$h^t k^t l^t$也可以用来表示基体的倒易阵点变换成孪晶倒易点阵中的指数。同理，基体的正点阵矢量的指数uvw，变换成孪晶正点阵中的指数是$u^t v^t w^t$。

6.4.2 用基体的倒易点阵进行分析

将孪晶的倒易阵点指数变换成基体倒易点阵中的指数，就可以和基体的倒易阵点一起进行分析，下面先讨论面心立方晶体的情况，接着讨论体心立方晶体的情况，着重说明两者的孪晶电子衍射图的相似性。

1. 面心立方晶体

在面心立方金属中，孪晶面是{111}，切变方向是⟨112⟩。

由于 $H^2+K^2+L^2=3$,(6.1)式简化为

$$\begin{aligned} h'&=-h+\frac{2}{3}H(Hh+Kk+Ll),\\ k'&=-k+\frac{2}{3}K(Hh+Kk+Ll),\\ l'&=-l+\frac{2}{3}L(Hh+Kk+Ll), \end{aligned} \tag{6.2}$$

当 $Hh+Kk+Ll=3n$,(6.2)式可写为

$$\begin{aligned} h'&=-h+2nH,\\ k'&=-k+2nK,\\ l'&=-l+2nL, \end{aligned} \quad 即 \begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix}+2n\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix},$$

这就是说,在 $Hh+Kk+Ll=3n$ 的情况下,孪晶的 hkl 倒易阵点从基体的 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 倒易阵点处经 $2n\langle 111\rangle$ 点阵矢量位移,到达另一个基体倒易阵点处并与其相重,不产生新的衍射斑点. 例如,当 $HKL=111$,孪晶的 $\bar{1}\bar{1}5$ 倒易阵点与基体的 $33\bar{3}$ 倒易阵点相重. 因此在图 6.5 中的 $Hh+Kk+Ll=3n$ 层上仅有一套衍射斑点.

当 $Hh+Kk+Ll=3n\pm1$ 时,$h'=-h+2nH\pm\frac{2}{3}H$ 或

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix}+(2n\pm1)\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}\mp\frac{1}{3}\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix},$$

从 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 进行 $(2n\pm1)\ \langle HKL\rangle$ 位移只会与另一基体倒易阵点相重,但经 $\mp\frac{1}{3}\langle HKL\rangle$ 位移就会出现指数不是整数的孪晶倒易阵点. 值得注意的是位移总是在孪晶面 $\{HKL\}$ 的法线方向,即 $\langle 111\rangle$ 方向. 如前面已经提到的图 6.5 中的孪晶 $11\bar{1}$ 倒易阵点,它在基体倒易点阵中的指数从上式计算出是 $\bar{1}\bar{1}1$ +

$\frac{2}{3}(11\bar{1})=\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{3}$,但也可以改写为$002+\frac{1}{3}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. 因此在图 6.5 中的 $Hh+Kk+Ll\neq 3n$ 的层中，在基体衍射斑点的$\pm\frac{1}{3}$[111]处有孪晶衍射斑点.

按这个选择规则作出四套〈111〉孪晶倒易点阵与基体倒易点阵叠加起来的总倒易点阵如图 6.7. 应当指出，这种图象并不具有基体倒易点阵单胞的可重复性，但却能直接反映出孪晶的倒易阵点坐落在基体的倒易阵点的$\frac{1}{3}$〈111〉处. 显然，如果$(uvw)^*$倒易面上无$\langle 111\rangle^*$，有时即使有孪晶存在，也

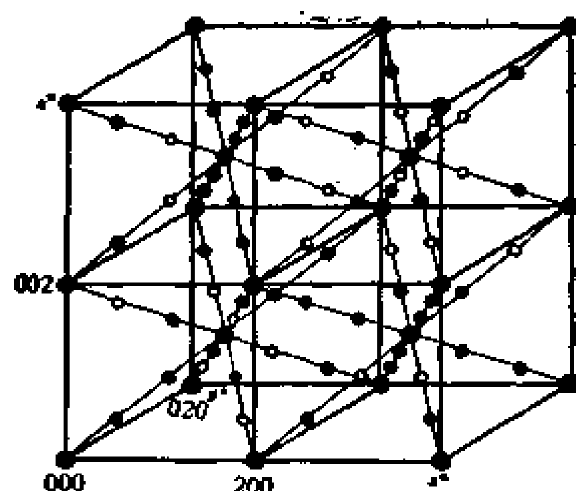


图 6.7 面心立方点阵及其孪晶的倒易空间[17]
• 基体倒易点阵阵点；○孪晶倒易点阵阵点；● 二次衍射

不会在这个面上出现孪晶倒易阵点. 例如在基体$(001)^*$上的孪晶倒易阵点都与基体的倒易阵点相重，因此不能从[001]晶带的电子衍射图中找不到孪晶衍射斑点就否定孪晶存在的可能性. 但是，由于晶体在生长初期取向很不完整，加以颗粒尺寸较小，倒易点拉长，因此分布在$\pm\frac{1}{3}$〈111〉处的孪晶倒易阵

点也可能与反射球相截，产生孪晶衍射斑点[5,6]. 图 6.8 就是$(00\bar{1})^*$上的基体倒易阵点分布及在$\frac{1}{3}\langle 111\rangle$处的孪晶倒易阵点沿[001]方向的投影，分布在$\frac{1}{6}<220>$处. 图6.8也可以看作是$[00\bar{1}]$晶带的电子衍射图，除了这些基体及孪晶衍射外，还会出现有二次衍射斑点，也分布在$\frac{1}{6}<220>$位置，与孪晶衍射合起来在基体衍射周围构成对称分布的卫星衍射群.

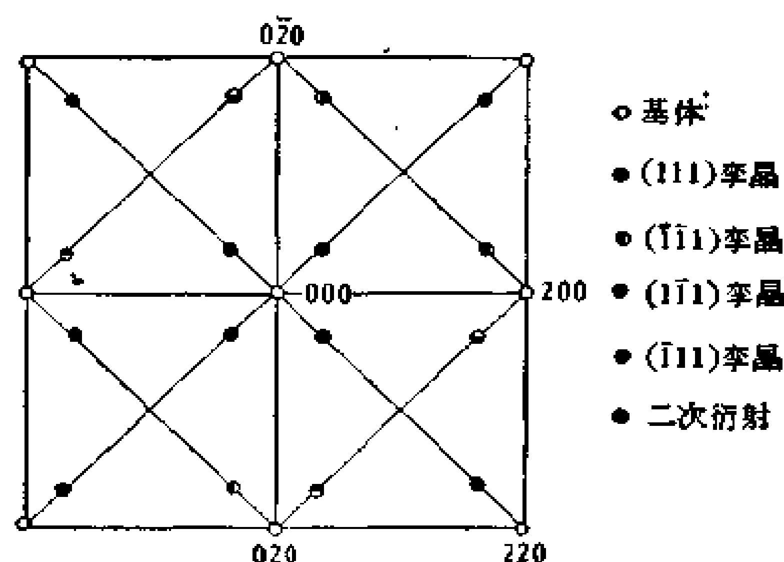


图 6.8 孪晶倒易阵点在基体$(00\bar{1})^*$上的投影[5,6]

2. 体心立方晶体

体心立方金属的孪晶面是{112}，切变方向是⟨111⟩，正好与面心立方金属相反. 由于$H^2+K^2+L^2=6$，(6.1)式简化为

$$h'=-h+\frac{1}{3}H(Hh+Kk+Ll),$$

$$k'=-k+\frac{1}{3}K(Hh+Kk+Ll), \qquad (6.3)$$

$$l'=-l+\frac{1}{3}L(Hh+Kk+Ll).$$

当 $Hh+Kk+Ll=3n$ 时，(6.3)式可写成

$$\begin{aligned} h'&=-h+nH, \\ k'&=-k+nK, \\ l'&=-l+nL, \end{aligned} \quad \text{即} \begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + n\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix},$$

与面心立方金属中的情况一样，当 $Hh+Kk+Ll=3n$，孪晶的倒易阵点与基体的倒易阵点相重，不会产生新的孪晶衍射斑点。

当 $Hh+Kk+Ll=3n\pm1$ 时，(6.3)式可写成

$$h'=-h+nH\pm\frac{1}{3}H,$$

$$k'=-k+nK\pm\frac{1}{3}K,$$

$$l'=-l+nL\pm\frac{1}{3}L.$$

这里$\{HKL\}$的指数是{112}，为了与面心立方比较，我们令$HKL=11\bar{2}$，上式改写为

$$\begin{aligned} h'&=-h+n\pm\frac{1}{3}, & h'&=-h+(n\pm1)\mp\frac{2}{3}, \\ k'&=-k+n\pm\frac{1}{3}, \quad \text{或} & k'&=-k+(n\pm1)\mp\frac{2}{3}, \\ l'&=-l-(2n\pm1)\pm\frac{1}{3}; & l'&=-l-2n\mp\frac{2}{3}. \end{aligned}$$

前一个表达式中的位移项是$[n, n, -(2n\pm1)]\pm\frac{1}{3}[111]$；$n$，$n$，$-(2n\pm1)$或是全奇($n$ 为奇数)或是两偶一奇(n 为偶数)，此非体心立方晶体的面心立方倒易点阵中允许的点阵平移矢

量. 后一表达式中的位移项是$[n\pm1, n\pm1, -2n]\mp\frac{2}{3}[111]$；$n\pm1$, $n\pm1, 2n$ 或为全偶（n 为奇数）或两奇一偶（n 为偶数），这是面心立方倒易点阵中允许的阵点平移矢量. 据这个表达式可看出，孪晶的hkl倒易阵点也是从基体的一个倒易阵点沿体对角线平移$\pm\frac{1}{3}$单位长度$\left(\pm\frac{2}{3}[111]=\pm\frac{1}{3}[222]\right)$，只不过这里的重复单元不是[111]而是[222]，这是因为在面心立方倒易点阵中，111倒易阵点不存在. 从这个例子还可看出，体心立方点阵的$(11\bar{2})$孪晶与面心立方点阵的(111)孪晶作用很相似. 这是立方晶系对称性很高的一个特点，我们在6.2节图6.3的讨论中已经指出[111]旋转孪晶与切变方向$[11\bar{2}]$旋转孪晶是等效的. 在6.5.1节中讨论指数孪晶变换的矩阵分析中，我们还要进一步说明这个问题.

6.4.3 分别用基体及孪晶的倒易点阵进行分析

这种分析方法是以孪晶的晶带轴$[u'v'w']$为基础，其步骤是：

(1) 首先确定基体的晶带轴$[uvw]$，用(6.1)式计算出与其平行的孪晶晶带轴$[u'v'w']$. 有几种孪晶面，$[u'v'w']$就有几种可能的解；

(2) 分别绘制基体的$(uvw)^*$及孪晶所有可能的$(u'v'w')^*$. 与孪晶的电子衍射图比较，从中确定一两种$(u'v'w')^*$是可能的解；

(3) 将基体的$(uvw)^*$与孪晶的$(u'v'w')^*$按一定取向关系叠加在一起，最后确定孪晶关系及标定孪晶电子衍射图.

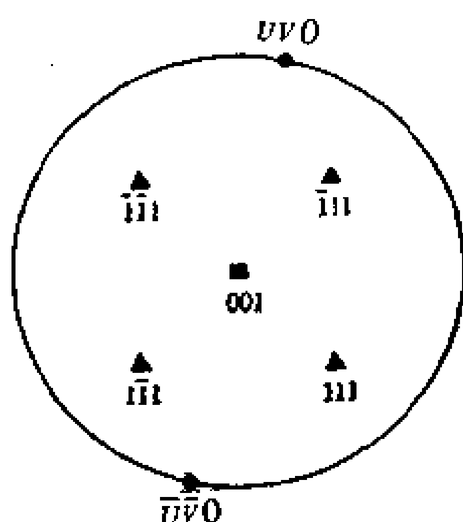


图 6.9 [001]投影

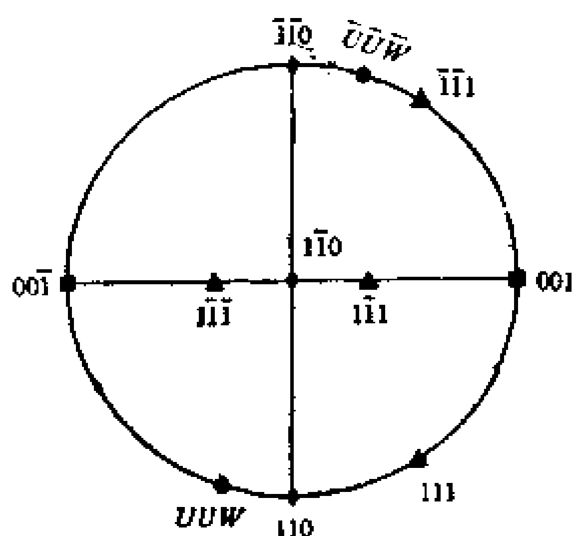


图 6.10 [$1\bar{1}0$]投影

首先讨论基体的晶带轴指数与孪晶类型间的关系．如上所述，在面心及体心立方晶体中，孪晶都可看作是绕<111>旋转 180°得出的．如基体的晶带轴是[001]，从图 6.9 可以看出，四个{111}围绕[001]呈四次对称分布，四种孪晶完全是等效的，孪晶的晶带轴属于同一<$u'v'w'$>类型，因此只有一种孪晶关系．如基体晶带轴是[uvo]，在[001]标准极射赤面投影图(图 6.9)中，uvo 坐落在基圆上，[111]与[uvo]跟[$\bar{1}\bar{1}1$]与[$\bar{u}\bar{v}o$]的分布关于[001]成二次旋转对称关系，以[111]及[$\bar{1}\bar{1}1$]为孪晶轴得出[uvo]的两种孪晶关系是等效的，孪晶的晶带轴属于同一<$u'v'w'$>．同理，以[$\bar{1}11$]及[$1\bar{1}1$]为孪晶轴得出的两种孪晶关系也是等效的，它们的晶带轴属于另一<$u'v'w'$>．因此，当基体的晶带轴指数中有一个为零时，只有两种类型的孪晶关系．如基体的晶带轴是[uuw]，在[$1\bar{1}0$]标准极射赤面投影图(图 6.10)中，uuw 坐落在基圆上，[$1\bar{1}1$]与[uuw]跟[$1\bar{1}\bar{1}$]与[$\bar{u}\bar{u}\bar{w}$]的分布关于[$1\bar{1}0$]成二次旋转对称关系，以[$1\bar{1}1$]及[$1\bar{1}\bar{1}$]为孪晶轴得出[uuw]的两种孪晶关系是等效的，而以[111]或[$\bar{1}\bar{1}1$]为孪晶轴得出的孪晶

关系则与此不同，因此当基体的晶带轴指数中有两个绝对值相等时，孪晶类型有三种。只有当晶带轴的三个指数既不相同而又无0时，才有四种孪晶类型。

其次举例说明这种分析方法。图6.11a是碳化物$M_{23}C_6$的电子衍射图，相交成80°角的两组强衍射点列组成二维点列。简单计算指出，垂直点列相当于200，400，600，…点列，接近水平的点列相当于111，222，333，…点列。但是立方晶系中{200}与{111}间的夹角是54.74°，图6.11a中的接近80°的夹角显然与此不符，这就排除了111点列与200点列同属于一套电子衍射图的可能性，而很可能是两套电子衍射图叠加在一起。由于立方晶系对称性很高，有一些指数不同的衍射斑点偶然相重，如333与115，600与442，155与117等，同一斑点可能有两种指数，分别属于两套电子衍射图。

我们首先假定垂直方向的强衍射点列是基体的200衍射点列，它与接近水平点列上的强衍射151（与$\bar{3}3\bar{3}$相重）构成[0$\bar{1}$5]晶带的电子衍射图（图6.11c）。以<111>为孪晶轴，基体的[0$\bar{1}$5]变换成相应的孪晶晶带轴[$u'v'w'$]是：

孪晶轴	[HKL]	[111]	[$\bar{1}$11]	[1$\bar{1}$1]	[11$\bar{1}$]
孪晶晶带轴[$u'v'w'$]		[811$\bar{7}$]	[$\bar{8}$11$\bar{7}$]	[4$\bar{3}\bar{1}$]	[$\bar{4}\bar{3}\bar{1}$]

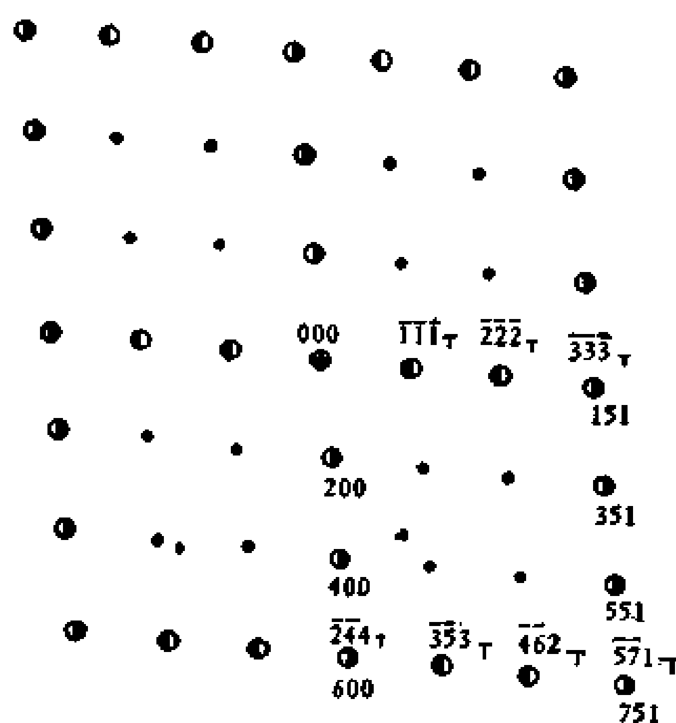
分别绘制这些晶带的电子衍射图，结果发现只有[4$\bar{3}\bar{1}$]晶带的衍射图（图6.11d）与图6.11a中接近水平的点列及垂直点列上的强衍射斑点（$\bar{2}\bar{7}$4与基体的强衍射600相重）构成的二维点列相符，孪晶的$\bar{3}3\bar{3}$与基体的151衍射相重。基体与(1$\bar{1}$1)孪晶间的一些倒易阵点间的关系是：

基体hkl（晶带轴[0$\bar{1}$5]）	(1$\bar{1}$1)孪晶的$h'k'l'$（晶带轴[4$\bar{3}\bar{1}$]）
600	$\bar{2}\bar{7}$4
151	$\bar{3}3\bar{3}$
8102	$\bar{8}$ $\overline{10}$ $\bar{2}$

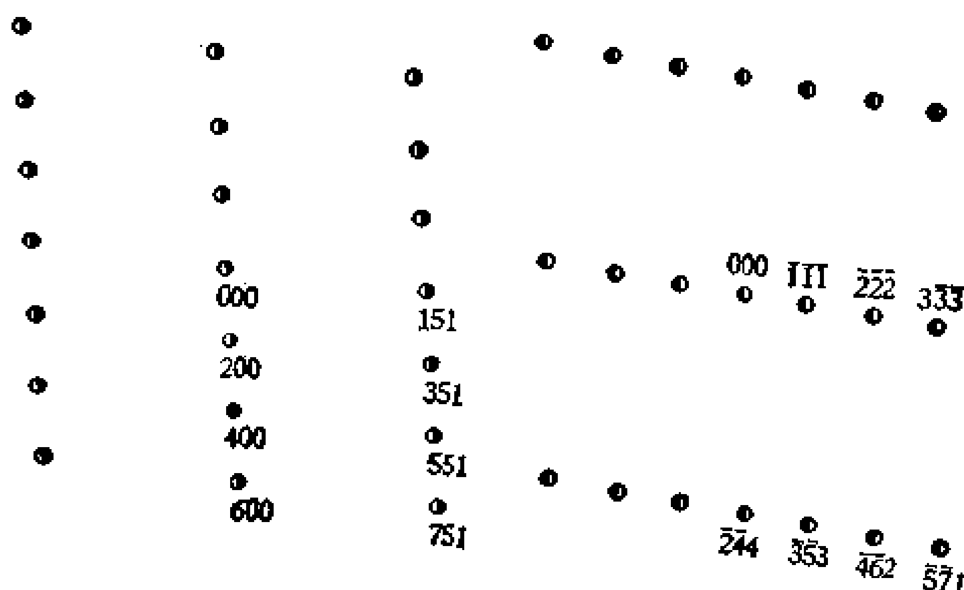
按上述 $hkl-h'k'l'$ 指数相重关系将图 6.11c 及 6.11d 叠加在一起就得出合成的电子衍射图（图 6.11b）。应当指出，[8102]*是$(0\bar{1}5)^*$及$(4\bar{3}\bar{1})^*$的截线，因此$(0\bar{1}5)^*$及$(4\bar{3}\bar{1})^*$上都有 8102 倒易阵点，但是它们不相重，而是基体的 8102 倒易阵



a. $M_{23}C_6$电子衍射图



b. $M_{23}C_6$ 孪晶电子衍射图的标定



c. 基体的[0$\bar{1}$5]衍射图的标定　　d. 孪晶的[43$\bar{1}$]衍射图的标定

图 6.11　$M_{23}C_6$的孪晶的衍射图的标定

◑基体的衍射

◐孪晶的衍射

・二次衍射

点与孪晶的$\bar{8}\bar{1}0\bar{2}$倒易阵点相重。在孪晶关系中，只有孪晶轴或切变方向上的倒易阵点在孪晶变换前后才有相同的指数。图 6.11 a 中的强衍射斑点网中的弱衍射是二次衍射的结果，见图 6.11 b。由此可见，图 6.11 a 是由孪晶轴[1$\bar{1}$1]联系起来的基体和孪晶的合成电子衍射图，尽管从外观看来衍射斑点似乎是排列在一套二维点列上，很象是一个单晶体的电子衍射图。

图 6.12 a 是这种碳化物的另一种取向的电子衍射图，其中的两套衍射图有一列斑点相重，相应的晶体几何关系有三种可能：

(1) 同一晶体的两个相邻晶带的衍射图；

(2) 孪晶轴联系起来的两个互为孪晶的衍射图；

(3) 基体与共格析出相的衍射图。

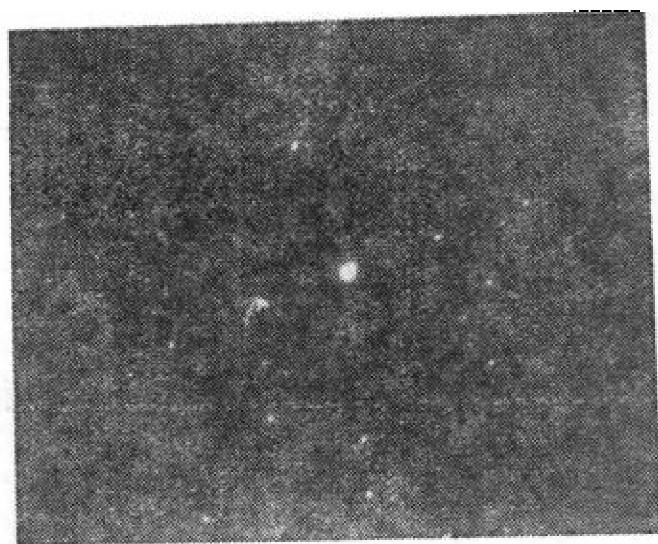
第一种可能性已在第五章中讨论过。在这种情况下，两

套衍射图共有的一列斑点应有相同的指数，由两套衍射图确定的两个晶带轴应比较接近．在对图 6.12 a 进行具体标定时，这种可能性很容易就可以排除．我们先将图 6.12 a 中左边的密集斑点（与低指数晶带对应）标为面心立方体的 $[0\bar{1}3]$ 晶带的衍射图，这样，斑点 A 的指数是 $\bar{1}31$（图 6.12 b）．然后再对图 6.12 a 中右边的矩形点列按第一种可能性标定，衍射斑点 B 属于｛224｝衍射，由于 OB 与 OA 正交，它的指数只可能是 $22\bar{4}$ 或 $42\bar{2}$，相应的晶带轴是[714]或 $[4\bar{1}7]$．它们与 $[0\bar{1}3]$ 晶带轴相去甚远，第一种可能性显然是不正确的．第三种可能性将在 7.3 节中讨论，共格析出相往往伴随有较大的点阵畸变，从图 6.12 a 中衍射斑点的清晰程度来看，这种可能性也不大．

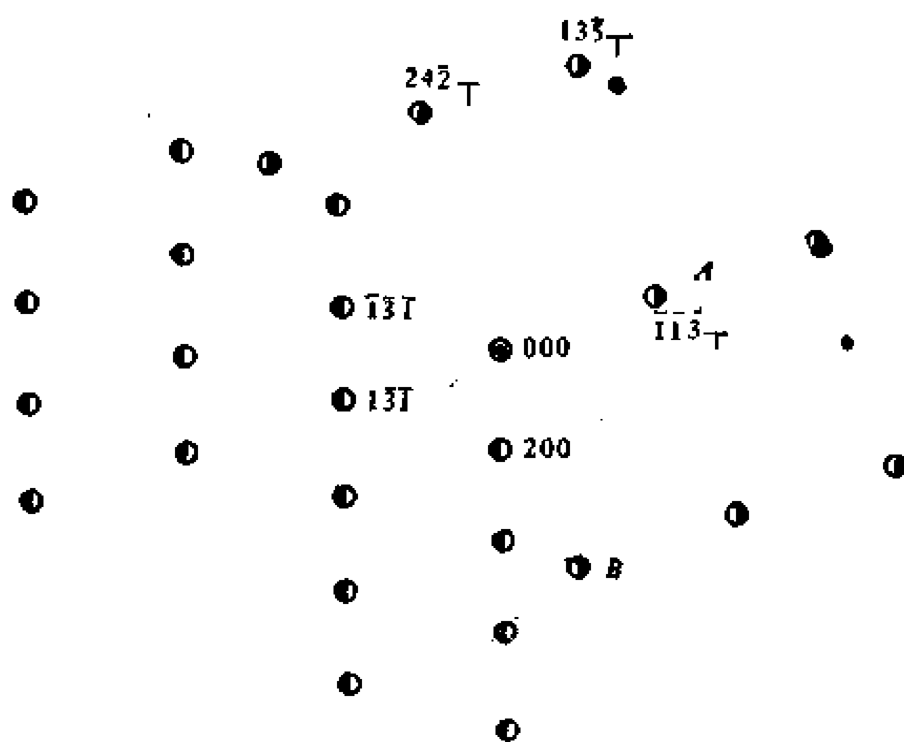
如果按孪晶衍射图这种可能性进行探讨，首先应把两套衍射图中共有的一列斑点的指数确定下来．基体的晶带轴 $[0\bar{1}3]$ 及 $\bar{1}31$ 衍射经过｛111｝孪晶变换后的指数是：

孪晶轴 $[HKL]$	[111]	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[11\bar{1}]$
孪晶晶带轴 $[u'v'w']$	$[47\bar{5}]$	$[\bar{4}7\bar{5}]$	$[8\bar{5}\bar{1}]$	$[\bar{8}\bar{5}\bar{1}]$
$h'k'l'$	$3\bar{1}1$	$\frac{\bar{7}}{3}\frac{1}{3}\frac{7}{3}$	$\bar{1}1\bar{3}$	$\frac{\bar{5}}{3}\frac{7}{3}\frac{5}{3}$

这四个孪晶晶带的倒易点阵平面与图 6.12 a 中右边的孪晶电子衍射图并不相符，尽管 $(8\bar{5}\bar{1})^*$ 与其比较相近．这可能是孪晶的取向略微偏离 $[8\bar{5}\bar{1}]$ 的缘故．假设孪晶面是 $(1\bar{1}1)$，孪晶斑点 A 的指数是 $\bar{1}\bar{1}\bar{3}_T$，斑点 B（OB 与 OA 正交）的指数只可能是 $\bar{2}\bar{4}2_T$ 或 $\bar{4}\bar{2}2_T$，由此确定的晶带轴是 $[7\bar{4}\bar{1}]$ 或 $[4\bar{7}1]$．这些是由孪晶电子衍射图直接确定的晶带轴，与从基体晶带轴经过孪晶变换得出的孪晶晶带轴比较，$[7\bar{4}\bar{1}]$ 与 $[8\bar{5}\bar{1}]$ 甚为接近．由此可以肯定孪晶面是 $(1\bar{1}1)$，孪晶的取向不是孪晶关系规定的 $[8\bar{5}\bar{1}]$，而是与其相去不远的 $[7\bar{4}\bar{1}]$．从孪晶的 $[7\bar{4}\bar{1}]$



a



b

图 6.12 $M_{23}C_6$ 的孪晶电子衍射图(a)及其标定(b)

经过$(1\bar{1}1)$孪晶指数变换得出基体的晶带轴是$[\bar{1}\bar{8}23]$，与$[0\bar{1}3]$相近.

如上所述，在立方晶系中基体与孪晶的倒易阵点有三分之一相重，因此有可能出现上面两个例子中的一列或两列衍射斑点相重的现象. 有时，孪晶的衍射斑点甚至与基体的衍射斑点完全相重，如基体的晶带轴为[001]的电子衍射图，看不出有孪晶存在. 这是因为不与基体倒易阵点相重的孪晶倒易阵点在基体的⟨111⟩或⟨112⟩方向有$\pm\frac{1}{3}\langle 111\rangle$或$\pm\frac{1}{3}\langle 112\rangle$的位移，而这些方向都不在$(001)^*$倒易平面内. 在其他晶系中，斑点相重的几率较小. 除特殊情况外，孪晶晶带轴的指数$[u'v'w']$不是整数，因此$(u'v'w')^*$不可能是一个低指数的倒易点阵平面，倒易阵点的分布稀而远. 换句话说，除基体的衍射斑点构成二维点列外，仅能找到少许几个孪晶衍射斑点. 其中有一些并不一定是在$[u'v'w']$衍射图中应有的衍射斑点(不与$(u'v'w')^*$倒易面上的倒易阵点对应)，而是在这个倒易平面上、下不远处的倒易阵点拉长成杆与反射球相截的结果. 这样一来，孪晶的衍射斑点并不显示二维点列的规则分布.

6.5 孪晶电子衍射图的矩阵分析

6.5.1 立方晶系的孪晶矩阵

点阵平面指数的孪晶变换实际上是倒易点阵矢量的坐标变换，可用矩阵简洁地表示之. 例如，(6.1)式可写为

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} + \frac{2}{H^2+K^2+L^2}\begin{bmatrix} HH & HK & HL \\ KH & KK & KL \\ LH & LK & LL \end{bmatrix}\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}.$$

点阵平面指数的孪晶变换矩阵是：

$$\mathscr{T}=-\mathscr{I}+\frac{2}{H^2+K^2+L^2}\begin{bmatrix} HH & HK & HL \\ KH & KK & KL \\ LH & LK & LL \end{bmatrix} \tag{6.4}$$

或

$$\mathscr{T}=\frac{1}{H^2+K^2+L^2}\begin{bmatrix} H^2-K^2-L^2 & 2HK & 2HL \\ 2KH & K^2-L^2-H^2 & 2KL \\ 2LH & 2LK & L^2-H^2-K^2 \end{bmatrix} \tag{6.5}$$

式中 $\mathscr{I}$ 是单位矩阵. 将矩阵 $\mathscr{T}$ 作用在基体的晶面指数 hkl 上就可以得出孪晶的点阵平面指数 $h'k'l'$.

对于面心立方点阵，$\{HKL\}=\{111\}$，(6.5)式还可以进一步简化为：

$$\mathscr{T}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & 2HK & 2HL \\ 2KH & \bar{1} & 2KL \\ 2LH & 2LK & \bar{1} \end{bmatrix}, \tag{6.6}$$

这实际上就是(6.2)式的概括表达式. 对应于四种{111}孪晶关系，点阵平面指数的孪晶变换矩阵是：

$$\mathscr{T}_{111}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 2 \\ 2 & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & \bar{1} \end{bmatrix}, \qquad \mathscr{T}_{11\bar{1}}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & \bar{2} \\ 2 & \bar{1} & \bar{2} \\ \bar{2} & \bar{2} & \bar{1} \end{bmatrix},$$

$$\mathscr{T}_{1\bar{1}1}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{2} & 2 \\ \bar{2} & \bar{1} & \bar{2} \\ 2 & \bar{2} & \bar{1} \end{bmatrix}, \qquad \mathscr{T}_{\bar{1}11}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & \bar{1} & 2 \\ \bar{2} & 2 & \bar{1} \end{bmatrix},$$

对于体心立方点阵，$\{HKL\}=\{112\}$，(6.5)式可简化为：

$$\mathscr{T}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} H^2-3 & HK & HL \\ KH & K^2-3 & KL \\ LH & LK & L^2-3 \end{bmatrix}. \qquad (6.7)$$

这是(6.3)式的概括表达式,对应于12种{112}孪晶关系有12种具体矩阵,仅写出其中的($\bar{2}11$),($1\bar{2}1$),($11\bar{2}$)三种如下:

$$\mathscr{T}_{\bar{2}11}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} 1 & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & \bar{2} & 1 \\ \bar{2} & 1 & \bar{2} \end{bmatrix},\quad \mathscr{T}_{1\bar{2}1}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{2} & \bar{2} & 1 \\ \bar{2} & 1 & \bar{2} \\ 1 & \bar{2} & \bar{2} \end{bmatrix},$$

$$\mathscr{T}_{11\bar{2}}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{2} & 1 & \bar{2} \\ 1 & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & \bar{2} & 1 \end{bmatrix}. \qquad (6.8)$$

在6.2节中已经指出,立方晶体的{111}孪晶与{112}孪晶从对称关系来看是等效的,这明显地表现在上述面心立方和体心立方晶体的孪晶变换矩阵的表达形式中。以面心立方点阵的孪晶矩阵$\mathscr{T}_{111}$与体心立方点阵的孪晶矩阵$\mathscr{T}_{\bar{2}11}$,$\mathscr{T}_{1\bar{2}1}$,$\mathscr{T}_{11\bar{2}}$为例,这些矩阵的形式基本相同,只不过是:(1)矩阵元素的正、负号适相反,$\mathscr{T}_{111}$中的1为负值,2为正值,而在后三个矩阵中1为正值,2为负值;(2)有些矩阵元素列的顺序相反.这是不难理解的,图6.3中(111)孪晶产生的T_1点与($11\bar{2}$)孪晶产生的T_2点并不相重,而是由二次旋转轴[$1\bar{1}0$]联系起来.绕[$1\bar{1}0$]旋转180°把XYZ三个坐标轴变换成$\bar{Y}\bar{X}\bar{Z}$(与$\bar{Z}\bar{Y}\bar{X}$同顺序),符号与顺序都相反. 这也反映在孪晶变换后的点阵平面指数关系中,例如基体的(024)经过$\mathscr{T}_{111}$操作变为(111)孪晶中的(420),如

$$\frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 2 \\ 2 & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & \bar{1} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 4 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 4 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix},$$

而$\mathscr{T}_{\bar{2}11}$，$\mathscr{T}_{1\bar{2}1}$，$\mathscr{T}_{11\bar{2}}$分别把(024)变为李晶中的($\bar{4}$02)，(0$\bar{2}\bar{4}$)，($\bar{2}\bar{4}$0)。这些点阵平面指数都是等效的，只不过把立方晶系中的三个正交等长的晶轴的顺序变换而已，并不改变基体与孪晶的对称关系。应当指出，这三个{112}都与(111)正交，或者说这三个〈112〉都在(111)面上，在这种情况下，这些孪晶对称关系是等效的，但这并不意味着任一{111}孪晶与任一{112}孪晶都是等效的。

使用矩阵分析孪晶的电子衍射图，不仅简洁方便，而且能分析一些相当复杂的孪晶问题，如非立方晶系中孪晶的点阵平面指数变换，高次孪晶等。用电子计算机计算孪晶电子衍射图时，使用孪晶矩阵还可以使程序简化。因此，电子衍射图的矩阵分析近来受到普遍重视[8-16]，下面作一简单介绍。

6.5.2 立方晶体的高次孪晶

晶体在生长、形变和相变过程中，不但经常有孪晶生成，还会在孪晶中继续生成孪晶，后者称为二次孪晶。如果这种在孪晶中继续生成孪晶的现象持续进行多次，就可以得到三次、四次以至更高次的孪晶。有关外延生长的大量工作指出，高次孪晶是一种普遍存在的现象，有人甚至在外延生长的GaAs中发现有九次孪晶[17]。在晶体的范性形变过程中，当两种不同孪晶面上的孪晶在运动中相切交割，在交割部分也会产生二次孪晶[18]。此外，近来对马氏体相变中是否存在有二次孪晶的问题也进行了一些选区电子衍射试验和讨论[19-21]。由此可见，高次孪晶电子衍射图的分析是相当重要的。为了便于说明问题起见，我们还是就立方晶体这个最简单的情况，阐述孪晶矩阵在高次孪晶电子衍射图中的应用。

1. 高次李晶的李晶矩阵

使用李晶矩阵处理高次李晶中的点阵平面指数变换问题是非常方便的。例如在面心立方晶体的(111)李晶中又生成$(11\bar{1})$李晶，基体的(024)经过$\mathscr{T}_{111}$李晶矩阵的作用变换为(111)李晶中的(420)，再经过$\mathscr{T}_{11\bar{1}}$李晶矩阵的作用变换为$(11\bar{1})(111)$二次李晶中的$(02\bar{4})$。这可以写为

$$\mathscr{T}_{11\bar{1}}\mathscr{T}_{111}\begin{bmatrix}0\\2\\4\end{bmatrix}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&\bar{2}\\2&\bar{1}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{2}&\bar{1}\end{bmatrix}\times\frac{1}{3}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&2\\2&\bar{1}&2\\2&2&\bar{1}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\2\\4\end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{3}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&\bar{2}\\2&\bar{1}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{2}&\bar{1}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}4\\2\\0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2\\\bar{4}\end{bmatrix},$$

但我们还可以先令$\mathscr{T}_{11\bar{1}}$，$\mathscr{T}_{111}$两个矩阵相乘变成一个$\mathscr{T}_{11\bar{1}/111}$矩阵(后面是一次李晶面的指数)，如

$$\mathscr{T}_{11\bar{1}/111}=\mathscr{T}_{11\bar{1}}\mathscr{T}_{111}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&\bar{2}\\2&\bar{1}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{2}&\bar{1}\end{bmatrix}\times\frac{1}{3}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&2\\2&\bar{1}&2\\2&2&\bar{1}\end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{9}\begin{bmatrix}1&\bar{8}&4\\\bar{8}&1&4\\\bar{4}&\bar{4}&\bar{7}\end{bmatrix};$$

再用$\mathscr{T}_{11\bar{1}/111}$这个二次李晶矩阵作用在(024)上

$$\mathscr{T}_{11\bar{1}/111}\begin{bmatrix}0\\2\\4\end{bmatrix}=\frac{1}{9}\begin{bmatrix}1&\bar{8}&4\\\bar{8}&1&4\\\bar{4}&\bar{4}&\bar{7}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0\\2\\4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\2\\\bar{4}\end{bmatrix},$$

直接得出(111) $(11\bar{1})$二次李晶的$(02\bar{4})$。更高次李晶的点阵

平面指数变换矩阵也可照这种方法用几个一次孪晶矩阵联乘而得。但是应当注意，这些孪晶矩阵的联乘是不可交换的，例如$\mathscr{T}_{11\bar{1}/111}$与$\mathscr{T}_{111/11\bar{1}}$是不等效的。如$\mathscr{T}_{11\bar{1}/111}$是由基体的点阵平面指数变换成二次孪晶中点阵平面指数的变换矩阵，第一个孪晶矩阵写在联乘的最后；则$\mathscr{T}_{111/11\bar{1}}$是由二次孪晶中的点阵平面指数变换成基体中点阵平面指数的变换矩阵，第一个孪晶矩阵写在联乘的最前面。

2. 外延生长单晶膜中的高次孪晶

在单晶衬底上用汽相淀积等方法生长金属、半导体、氧化物等单晶膜一般称为外延生长，这是制造固体元件的一种重要途径，因此近一二十年来对此进行了广泛的研究；在晶体结构、取向，缺陷等方面的分析主要是使用透射电子显微镜和电子衍射。大量研究结果指出，在外延生长初期有许多[001]及[111]取向的核生成，在这些核的{111}面上生长第一代的孪晶，再在这些孪晶的{111}面上生长第二代孪晶，接着生长第三代第四代孪晶等。这些微小而孤立的基体和高次孪晶集合体只有几十至几百埃大小，外形有的是三角形、五角形、六角形多面体，有的是菱形多面体。有人称这些微小的孪晶集合体为高次孪晶粒子，并认为这是外延生长早期的结构特征[22-25]。

图 6.13 是高次孪晶粒子的模型和电子衍射图的示意图。在单晶衬底上首先生成〈111〉取向的四面体单晶，它的四个面是{111}，图 6.13 中的N就是这种四面体的模型，我们面对着四面体的底也就是衬底进行拍照，这与在电子显微镜中观察这些晶粒的方向是一致的。在这种观察方式下，四面体N是三角形的小晶粒。在图 6.13 a 中基体N的一个面上生长的第一代孪晶 I 仍然是四面体，在后者的一个{111}面上生长第

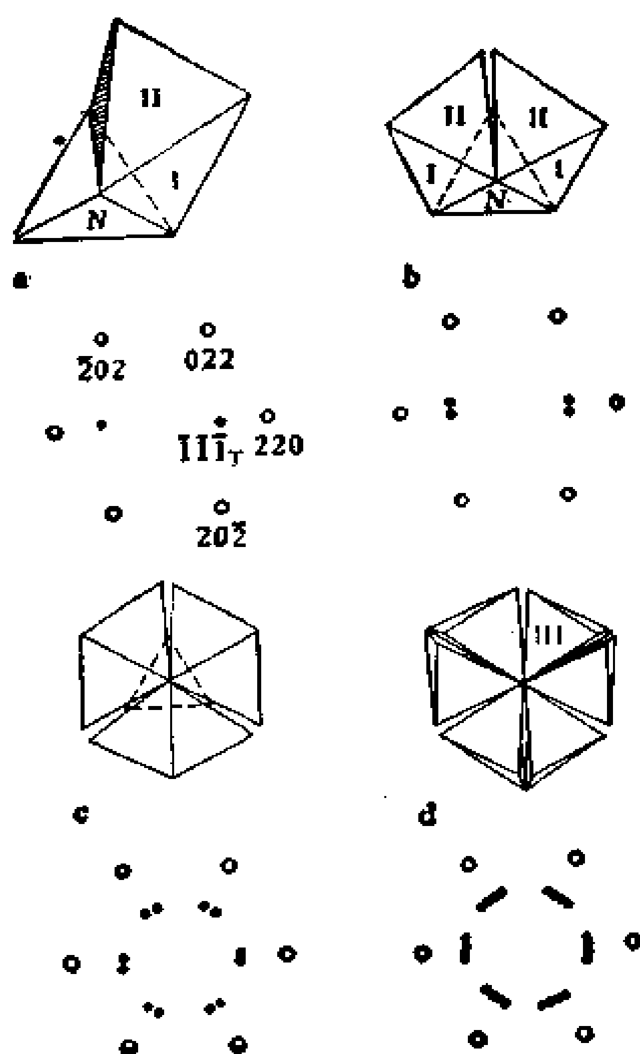


图 6.13 高次孪晶的模型及电子衍射图[24]．N是原始的四面体（它的底用虚线表示），I是一次孪晶，II是二次孪晶，III是三次孪晶

二代孪晶II．显然，第二代孪晶II的一个{111}面(图6.13 a中暗色的面）几乎与基体的一个⟨110⟩正交，而与电子束入射方向接近平行．因此，在电子衍射图中除了有基体N的220型衍射外，在220衍射方向出现有二次孪晶II的$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$衍射．这种只在一个面上生长一次和二次孪晶的高次孪晶集合体具有梯形外形（图6.13 a)．如在N的两个{111}面上生长第一

代及第二代李晶，高次李晶粒子的外形是五角形多面体（图 6.13 b）。由于两个第二代李晶Ⅱ中都有一个{111}面与N的[110]几乎正交，在电子衍射图中就会有 111 型衍射成对出现，其间的夹角是 5°59′。图 6.13 c 是N的三个{111}面上均有二次李晶生成的模型。由于三个李晶Ⅱ的三对{111}与N的三个〈110〉方向正交，所以有三套 111 型衍射对。如果在图 6.13 c 中的第二代李晶Ⅱ的{111}上继续生长第三代李晶就会生成六角形高次李晶粒子，有六套{111}与N的〈110〉正交，因此产生六套 111 型衍射对。在外延生长初期，五角形和六角形多面体经常出现，说明二次、三次李晶普遍存在，四次、五次李晶为数也不少，甚至有时有九次李晶出现。

高次李晶电子衍射图的特点是在基体的[1$\bar{1}$1]电子衍射图中，除了基体的 220 型衍射斑点外，还在几乎同一方向有李晶的 111 型衍射斑点。上面已从李晶生长模型中有李晶的{111}面与电子束接近平行说明了这些 111 型李晶衍射的由来，下面再用李晶矩阵略加分析。如在基体N的(111)面上生成第一代李晶Ⅰ，再在后者的(11$\bar{1}$)面上生成第二代李晶Ⅱ，李晶Ⅱ的$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$倒易阵点在基体的倒易点阵中的坐标是

$$\mathscr{T}_{111/11\bar{1}}\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{1}\end{bmatrix}=\frac{1}{9}\begin{bmatrix}1&\bar{8}&\bar{4}\\\bar{8}&1&\bar{4}\\4&4&\bar{7}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{1}\end{bmatrix}=\frac{1}{9}\begin{bmatrix}11\\11\\\bar{1}\end{bmatrix}$$

$$\approx\begin{bmatrix}1\\1\\0\end{bmatrix}+0.055\begin{bmatrix}4\\4\\\bar{2}\end{bmatrix}.$$

根据晶带定律，这个倒易点并不坐落在基体的$(1\bar{1}1)^*$倒易面上，但是由于$hu+kv+lw=-0.11$很小，因此李晶Ⅱ的$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$衍射也会出现在基体的[1$\bar{1}$1]衍射谱中。($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)Ⅱ斑点的位置

应在基体虚拟的 110 附近，向$[44\bar{2}]$方向(向右偏下并向纸内)偏离 0.055 单位长度，如图 6.13 a 所示. 同理，三次孪晶的 111 衍射斑点的位置是

$$\mathscr{T}_{\bar{1}11/111/11\bar{1}}\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix}=\frac{1}{27}\begin{bmatrix}7&\bar{2}&26\\14&23&\bar{2}\\\overline{22}&14&7\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix}\approx\begin{bmatrix}1.15\\1.29\\-0.037\end{bmatrix}$$

$$\approx\begin{bmatrix}1\\1\\0\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0.15\\0.29\\-0.04\end{bmatrix}.$$

它在基体的虚拟的 110 点附近，向右偏下并向纸内的偏离比二次孪晶衍射斑点略小一些，因此坐落在一对二次孪晶衍射斑点之间，如图 6.13 d 所示. 应当指出，也有一些三次孪晶的{111}衍射斑点与二次孪晶的{111}衍射斑点相重，如

$$\mathscr{T}_{111/11\bar{1}/111}\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{1}\end{bmatrix}=\frac{1}{27}\begin{bmatrix}\overline{25}&2&\overline{10}\\2&\overline{25}&\overline{10}\\\overline{10}&\overline{10}&23\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{1}\end{bmatrix}=\frac{1}{9}\begin{bmatrix}11\\11\\\bar{1}\end{bmatrix}$$

$$\approx\begin{bmatrix}1\\1\\0\end{bmatrix}+0.055\begin{bmatrix}4\\4\\\bar{2}\end{bmatrix}.$$

高次孪晶在外延生长半导体薄膜中也是屡见不鲜的. 例如，在外延生长的锗中发现有类似图 6.13 中的二次孪晶的 111 衍射斑点[25]；在外延生长的硅中发现有二次孪晶在四面体的三个{111}面上生长，其外形有如三个三角锥面体拼凑在一起[26,27].

孪晶矩阵不但可以用来分析高次孪晶的电子衍射图，也可以用来分析高次孪晶的表面指数[14]. 例如，沿 Si 单晶的

(111)面切割成的晶片，当其中含有高次孪晶时，它们的表面指数如图 6.14 所示，基体的表面是 (111)，相邻的 $(11\bar{1})$ 或 $(\bar{1}11)$ 一次孪晶中的表面是 $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})$ 或 $(\bar{5}\bar{1}\bar{1})$，$(\bar{1}11)$ $(11\bar{1})$ 或 $(11\bar{1})$ $(\bar{1}11)$ 二次孪晶中的表面是 $(13\bar{7}5)$ 或 $(5\bar{7}13)$，$(11\bar{1})$ $(\bar{1}11)$ $(11\bar{1})$ 三次孪晶中的表面是 $(\overline{37}\ 23\ \overline{17})$。举例说明如下：

$$\mathscr{T}_{11\bar{1}}\mathscr{T}_{\bar{1}11}\mathscr{T}_{11\bar{1}}\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix}=\frac{1}{3}\mathscr{T}_{11\bar{1}}\mathscr{T}_{\bar{1}11}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&\bar{2}\\2&\bar{1}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{2}&\bar{1}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\1\\1\end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{3}\mathscr{T}_{11\bar{1}}\mathscr{T}_{\bar{1}11}\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{5}\end{bmatrix}=\frac{1}{9}\mathscr{T}_{11\bar{1}}\begin{bmatrix}\bar{1}&\bar{2}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{1}&2\\\bar{2}&2&\bar{1}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{5}\end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{9}\mathscr{T}_{11\bar{1}}\begin{bmatrix}13\\\bar{7}\\5\end{bmatrix}=\frac{1}{27}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&\bar{2}\\2&\bar{1}&\bar{2}\\\bar{2}&\bar{2}&\bar{1}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}13\\\bar{7}\\5\end{bmatrix}=\frac{1}{9}\begin{bmatrix}\overline{37}\\23\\\overline{17}\end{bmatrix}.$$

对于面指数来说，$\frac{1}{3}$，$\frac{1}{9}$，$\frac{1}{27}$没有意义，可以略去，这就给出一次孪晶，二次孪晶及三次孪晶表面的指数分别是 $(\bar{1}\bar{1}\bar{5})$，$(13\bar{7}5)$，$(\overline{37}\ 23\ \overline{17})$。孪晶矩阵在分析孪晶界面的指数方面也同样是很有用的[27]。

3. 范性形变中生成的高次孪晶

金属与合金在范性形变过程中有孪晶生成已是众所熟知的现象，这是体心立方与六角密堆金属的一种重要形变方式.过去认为面心立方金属很少甚至没有孪生形变，但是近十几年来的研究证明面心立方金属在低温或快速形变过程中也会有微孪晶生成．形变孪晶之所以受人重视是因为它往往与金属与合金的断裂有关．例如在体心立方金属中两个{112}

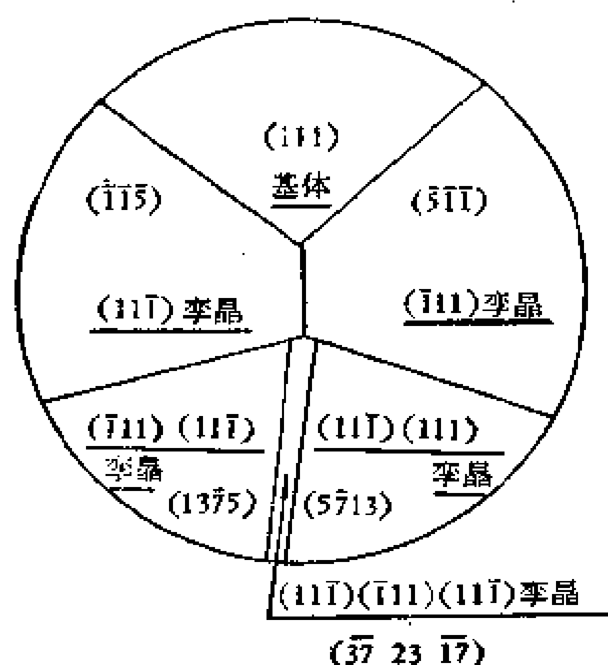


图 6.14 外延生长硅单晶及孪晶的表面指数[14]

孪晶相截的{100}面就是解理面，脆性断裂与疲劳断裂往往以此为源向外扩展.

在体心立方金属中，不同孪晶系统互相交割的现象是较普遍的，交割部分属于二次孪晶. 近来又在面心立方金属的范性形变中发现有不同{111}面上的孪晶交割现象，如图6.15所示. 从选区电子衍射图的分析得出的结论是：基体的取向是[110]；[1̄11̄]与[1̄11]皆与其正交，换句话说，(1̄11̄)和(1̄11)与晶体表面正交，在这两个孪晶面上产生(1̄11̄)[1̄12]及(1̄11)[1̄12̄]孪晶，前者在图 6.15 中用 T_1 标明，后者用 T_2 标明. T_2 与 T_1 交割，T_1 是被切割的孪晶，在 T_1 中的交割部分产生(1̄11)孪晶，即(1̄11)(1̄11̄)二次孪晶. 在电子衍射图中除了有基体的[110]晶带的衍射斑点外，还有 T_1 及 T_2 标明的(1̄11̄)及(1̄11)一次孪晶衍射斑点以及用 T_{1s} 标明的(1̄11)(1̄11̄)二次孪晶衍射斑点. 这些孪晶斑点的位置可用孪晶矩阵一一算

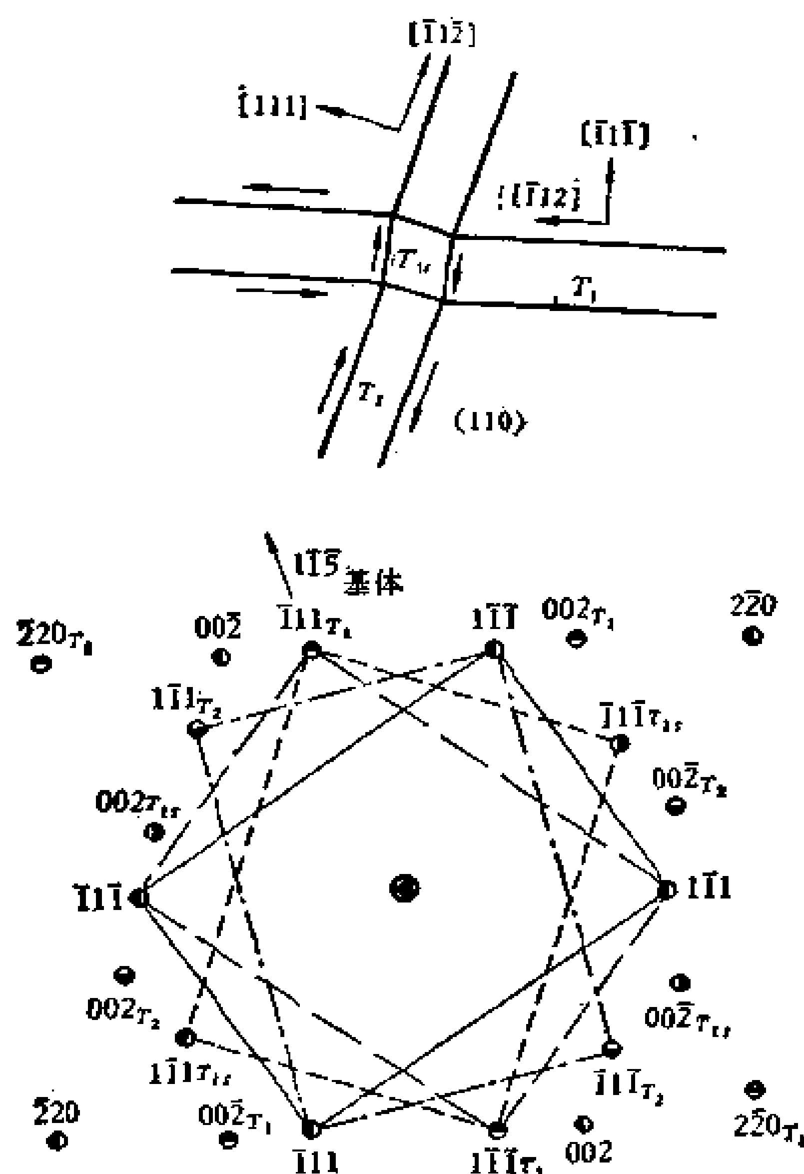


图 6.15 Co-8%Fe中的孪晶交割[10]

T_1: $(\bar{1}1\bar{1})$一次孪晶

T_2: $(\bar{1}11)$一次孪晶

T_{12}: $(\bar{1}11)(\bar{1}1\bar{1})$二次孪晶

出，但由于孪晶轴$[\bar{1}1\bar{1}]$，$[\bar{1}11]$以及$[\bar{1}11]_{T_1}$都在(110)面上，因此只要分别绕$[\bar{1}1\bar{1}]$及$[\bar{1}11]$轴旋转180°即可得出这两个一次孪晶的衍射斑点，再把一次孪晶T_1的衍射斑点绕$[\bar{1}11]_{T_1}$旋转180°就得出$(\bar{1}11)(\bar{1}1\bar{1})$二次孪晶的衍射斑点(在

图 6.15 中每种孪晶只画了四个构成矩形的{111}衍射斑点）. 由于$[\bar{1}11]_{T_1}$与基体的$[1\bar{1}\bar{5}]$平行，因此一次孪晶 T_1 与二次孪晶 $T_{1\prime}$ 以基体的$(1\bar{1}\bar{5})$为孪晶面. 应当指出，有人称这种孪晶为$(1\bar{1}\bar{5})$二次孪晶[18]，这种写法含意不清，不如$(\bar{1}11)(\bar{1}1\bar{1})$二次孪晶意义明确.

在六角密堆金属的范性形变过程中也有二次孪晶生成，如先在(101)点阵平面上生成一次孪晶，然后再在一次孪晶中生成(102)孪晶即（102)(101)二次孪晶[28,29].

4. 高次孪晶化为一次旋转操作[30]

高次孪晶变换矩阵是用几个一次孪晶变换矩阵联乘得到. 由于孪晶轴不止一个，如面心立方晶体是四个⟨111⟩，因此，同次数高次孪晶包括很多具体类型. 如用四个⟨111⟩经过不同组合和排列可得到 324 种五次孪晶类型($N=4\times3^{n-1}$，n 是孪晶次数). 相应的孪晶变换矩阵也有 324 个. 由一张可能有五次面心立方晶体孪晶存在的电子衍射图得的有关数据与 324 种类型对比确定其所属类型，这无疑是相当烦琐的.

根据对称操作归并定理[31]，可将产生高次孪晶的绕⟨111⟩轴多次 180°旋转操作与绕基体某个$[uvw]$轴旋转 ϕ 角的一次旋转操作等同起来. 表 6.1 就是面心立方晶体 1—5 次孪晶与一次旋转操作的对照表. 表中 T_{4321} 表示高次孪晶化一次旋转操作的变换，下角标的每个数字是孪晶轴的代号，1——[111]，2——$[\bar{1}11]$，3——$[\bar{1}\bar{1}1]$，4——$[1\bar{1}\bar{1}]$. 这样处理的一个好处是它把大量的同次高次孪晶划分为为数不多的一次旋转操作，如 324 种五次孪晶只有十种一次旋转操作. 如按旋转角相同与否，还可以进一步归纳为四种相似类，而同一相似类的差别只在于旋转轴的不同. 这样处理的另一个好处是可以从由电子衍射图确定的基体坐标系基矢变为孪晶坐

表 6.1 面心立方高次孪晶化一次旋转对应关系

<table>
<tr><th>一 次</th><th>二 次</th><th>三 次</th><th colspan="2">四 次 / 五 次</th></tr>
<tr><td rowspan="14">T_1,
$[111]_{180^\circ}$</td><td colspan="4">$T_{11}=I$</td></tr>
<tr><td rowspan="13">T_{21},
$[0\bar{1}1]_{141.06^\circ}$</td><td rowspan="4">$T_{121}$,
$[5\bar{1}\bar{1}]_{180^\circ}$</td><td colspan="2">$T_{1121}=T_{21}$</td></tr>
<tr><td>T_{2121},$[0\bar{1}1]_{282.12^\circ}$</td><td>$T_{12121}$, $[1\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{180^\circ}$
$T_{22121}=T_{121}$
T_{32121},$[\bar{7}1\bar{1}3]_{118.25^\circ}$
T_{42121},$[\bar{7}3\bar{1}1]_{118.25^\circ}$</td></tr>
<tr><td>T_{3121},$[123]_{112.6^\circ}$</td><td>T_{13121},$[7\bar{1}7]_{70.17^\circ}$
T_{23121},$[3\bar{1}\bar{3}1]_{118.25^\circ}$
$T_{33121}=T_{121}$
T_{43121},$[15\bar{1}\bar{1}]_{160.2^\circ}$</td></tr>
<tr><td>T_{4121},$[132]_{112.6^\circ}$</td><td>T_{14121},$[77\bar{1}]_{70.17^\circ}$
T_{24121},$[\bar{3}\bar{1}13]_{118.25^\circ}$
T_{34121},$[5\bar{1}19]_{160.2^\circ}$
$T_{44121}=T_{121}$</td></tr>
<tr><td colspan="3">$T_{221}=T_1$</td></tr>
<tr><td rowspan="4">T_{321},
$[1\bar{1}\bar{3}]_{70.17^\circ}$</td><td>$T_{1321}$,$[141]_{141.06^\circ}$</td><td>$T_{11321}=T_{321}$
T_{21321},$[9\bar{7}\bar{7}]_{118.25^\circ}$
T_{31321},$[13\bar{1}3]_{118.25^\circ}$
T_{41321} $[13\bar{3}\bar{7}]_{150.2^\circ}$</td></tr>
<tr><td>T_{2321},$[\bar{3}12]_{112.6^\circ}$</td><td>$T_{12321}$,$[75\bar{1}3]_{180^\circ}$
$T_{22321}=T_{321}$
T_{32321},$[\bar{1}\bar{1}7\bar{3}]_{118.25^\circ}$
T_{42321},$[1159]_{150.2^\circ}$</td></tr>
<tr><td colspan="2">T_{3321},$[0\bar{1}1]_{141.06^\circ}=T_{21}$</td></tr>
<tr><td>T_{4321},$[201]_{187.25^\circ}$</td><td>T_{14321},$[55\bar{7}]_{70.17^\circ}$
T_{24321},$[\bar{5}\bar{1}19]_{160.2^\circ}$
T_{34321},$[3\bar{1}3\bar{7}]_{150.2^\circ}$
$T_{44321}=T_{321}$</td></tr>
<tr><td rowspan="4">T_{421},
$[\bar{1}31]_{70.17^\circ}$</td><td>$T_{1421}$,$[114]_{141.06^\circ}$</td><td>$T_{11421}=T_{421}$
T_{21421},$[97\bar{7}]_{118.25^\circ}$
T_{31421},$[7\bar{1}33]_{150.2^\circ}$
T_{41421} $[13\bar{3}1]_{118.25^\circ}$</td></tr>
<tr><td>T_{2421},$[3\bar{2}\bar{1}]_{118.6^\circ}$</td><td>$T_{12421}$,$[\bar{7}\bar{1}35]_{180^\circ}$
$T_{22421}=T_{421}$
T_{32421},$[\bar{1}\bar{1}9\bar{5}]_{160.2^\circ}$
T_{42421},$[1137]_{118.25^\circ}$</td></tr>
<tr><td>T_{3421},$[\bar{2}\bar{1}0]_{187.25^\circ}$</td><td>$T_{13421}$,$[57\bar{5}]_{70.17^\circ}$
T_{23421},$[\bar{5}9\bar{1}1]_{160.2^\circ}$
$T_{33421}=T_{421}$
T_{43421},$[\bar{3}713]_{160.2^\circ}$</td></tr>
<tr><td colspan="2">T_{4421},$[0\bar{1}1]_{141.06^\circ}=T_{21}$</td></tr>
</table>

标系基矢变换矩阵得到一次旋转操作的旋转轴[uvw]和旋转角ϕ,再与表 6.1 对照就可以确定其所属的高次孪晶的具体类型. 关于基矢变换矩阵的确定见 7.4 节,[uvw] 及 ϕ 角的确定见 8.4 节(8.25),(8.28)式.

6.5.3 孪晶矩阵的一般形式[8,11-14]

在立方晶系中,孪晶矩阵比较简单,已如上述. 这是因为一则孪晶系统比较简单,二则点阵平面与其法线方向有相同的指数. 在其他晶系中,孪晶矩阵有时变得相当繁复,并且对点阵平面指数与方向指数变换有不同的表达式. 非180°的旋转孪晶在矿物中不是罕见的,最近在合金中也发现有 90°,120° 的旋转孪晶畴[32,33]. 下面给出旋转孪晶矩阵一般形式的推导.

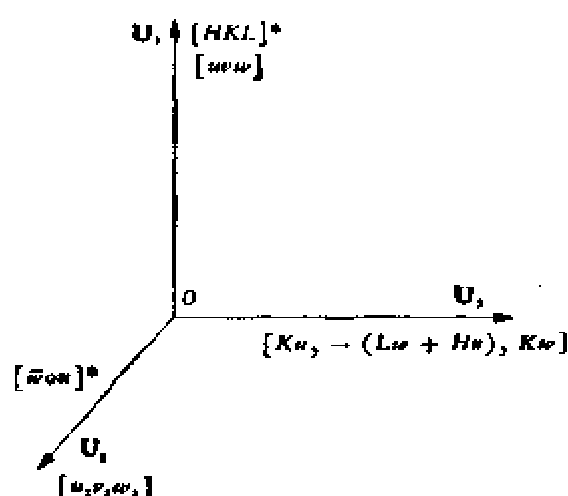


图 6.16 旋转孪晶变换矩阵的参考坐标系

已知孪晶面为(HKL),孪晶轴指数为[uvw]. 它们的关系[见108页(2.37)式]为

$$(u)=\mathscr{G}^{-1}(\mathscr{H}).\tag{6.9}$$

选取一个正交坐标系(图 6.16),$\boldsymbol{u}_1$ 轴为 [uvw],$\boldsymbol{u}_2$ 轴为[$u_2v_2w_2$],$\boldsymbol{u}_3$轴为[Ku,$-(LW+Hu)$,Kw],并进一步将其归一化. 这样,旋转孪晶矩阵可以写为

$$\mathscr{T}=\mathscr{Q}^{-1}\,\mathscr{F}\,\mathscr{Q},\tag{6.10}$$

式中

$$\mathscr{Q}=\begin{bmatrix} \dfrac{u}{u_1} & \dfrac{v}{u_1} & \dfrac{w}{u_1} \\ \dfrac{-\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}^*w+\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^*u}{u_2} & \dfrac{-\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*w+\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*u}{u_2} & \dfrac{-\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}^*w+\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}^*u}{u_2} \\ \dfrac{Ku}{u_3} & \dfrac{-(Lw+Hu)}{u_3} & \dfrac{Kw}{u_3} \end{bmatrix},$$

$$\mathscr{D}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & \sin\omega \\ 0 & -\sin\omega & \cos\omega \end{bmatrix},$$

ω 为旋转角，

$$\mathscr{Q}^{-1}=\frac{1}{|\mathscr{Q}|}\begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{bmatrix},$$

Q_{ij} 是 $\mathscr{Q}$ 矩阵元素 q_{ji} 的代数余子式．当 $\omega=\pi$ 时，即 180°旋转孪晶的情况，(6.10)式可以得到简化．这时

$$\mathscr{D}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix},$$

$$\mathscr{T}=\frac{1}{|\mathscr{Q}|}\begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} \\ -q_{21} & -q_{22} & -q_{23} \\ -q_{31} & -q_{32} & -q_{33} \end{bmatrix}.$$

利用行列式的性质：

$$\sum_{k=1}^{3} q_{ik} Q_{ik} = \begin{cases} |\mathscr{Q}|, & i=j \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$$

$$\mathscr{T} = \frac{1}{|\mathscr{Q}|} \begin{bmatrix} 2Q_{11}q_{11} - |\mathscr{Q}| & 2Q_{11}q_{12} & 2Q_{11}q_{13} \\ 2Q_{12}q_{11} & 2Q_{12}q_{12} - |\mathscr{Q}| & 2Q_{12}q_{13} \\ 2Q_{13}q_{11} & 2Q_{13}q_{12} & 2Q_{13}q_{13} - |\mathscr{Q}| \end{bmatrix}$$

$$= \frac{2}{|\mathscr{Q}|} \begin{bmatrix} Q_{11}q_{11} & Q_{11}q_{12} & Q_{11}q_{13} \\ Q_{12}q_{11} & Q_{12}q_{12} & Q_{12}q_{13} \\ Q_{13}q_{11} & Q_{13}q_{12} & Q_{13}q_{13} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

注意到$\frac{1}{U_2}[u_2 v_2 w_2]$及$\frac{1}{U_3}[Ku, -(Lw+Hu), Kw]$都在$(HKL)$面上，而有$Q_{11}=\frac{H}{U_2U_3}$, $Q_{12}=\frac{K}{U_2U_3}$, $Q_{13}=\frac{L}{U_2U_3}$, $|\mathscr{Q}|=\frac{Hu+Kv+Lw}{U_1U_2U_3}$，所以

$$\mathscr{T} = \frac{2}{Hu+Kv+Lw} \begin{bmatrix} Hu & Hv & Hw \\ Ku & Kv & Kw \\ Lu & Lv & Lw \end{bmatrix} - \mathscr{I}, \quad (6.11)$$

或写为

$$\mathscr{T} = -\mathscr{I} + \frac{2\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}(uvw)}{(uvw)\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}} = -\mathscr{I} + \frac{2\mathscr{H}\tilde{u}}{\tilde{u}\mathscr{H}}$$

以(6.9)式代入得(见103页(2.25)式，$\mathscr{G}^{-1}$是对称矩阵，$\mathscr{G}^{-1}=$

$\tilde{\mathscr{G}}^{-1}$)

$$\mathscr{T} = -\mathscr{I} + \frac{2\mathscr{H}\tilde{\mathscr{H}}\mathscr{G}^{-1}}{\tilde{\mathscr{H}}\mathscr{G}^{-1}\mathscr{H}} = -\mathscr{I} + \frac{2\mathscr{H}\tilde{\mathscr{H}}\mathscr{G}^{-1}}{|\boldsymbol{H}|^2} \tag{6.12}$$

$|\boldsymbol{H}|^2$是倒易矢量$[HKL]^*$的长的平方，倒易基矢标量积矩阵$\mathscr{G}^{-1}$可以从表 2.1 中查出。

一般说来，正点阵矢量的坐标变换矩阵与倒易矢量的坐标变换矩阵有转置逆矩阵的关系（见附录A中A.3.2 节）。由于 180°旋转孪晶矩阵有$\mathscr{T}\mathscr{T}=\mathscr{I}$或$\mathscr{T}=\mathscr{T}^{-1}$的关系，因此孪晶中的方向指数变换矩阵与平面指数变换矩阵只有转置关系，从 6.12 式得出的孪晶的方向指数变换矩阵是

$$\tilde{\mathscr{T}} = -\mathscr{I} + \frac{2\mathscr{G}^{-1}(\mathscr{H})(\tilde{\mathscr{H}})}{|\boldsymbol{H}|^2} \tag{6.13}$$

对于反映孪晶上述$\mathscr{T}$及$\tilde{\mathscr{T}}$都应有负号。

6.5.4 非立方晶系的孪晶矩阵

只要把不同晶系的倒易基矢标量积矩阵$\mathscr{G}^{-1}$代入(6.12)或(6.13)就能得出相应的 180°旋转孪晶变换矩阵。矩阵$\mathscr{G}^{-1}$列于表 2.1 中。

以六角晶系为例，

$$\mathscr{T} = -\frac{4}{3|\boldsymbol{H}|^2}\left[\begin{matrix} H^2 - K^2 - \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 L^2 \\ (2H+K)K \\ (2H+K)L \end{matrix}\right.$$

$$
\left.\begin{matrix}
(H+2K)H & \frac{3}{2}\left(\frac{a}{c}\right)^2 LH \\
K^2-H^2-\frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 L^2 & \frac{3}{2}\left(\frac{a}{c}\right)^2 LK \\
(H+2K)L & -\frac{3}{4}|\boldsymbol{H}|^2+\frac{3}{2}\left(\frac{a}{c}\right)^2 L^2
\end{matrix}\right] \qquad (6.14)
$$

其中$\frac{3}{4}|\boldsymbol{H}|^2=H^2+K^2+HK+\frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2L^2$. 例如 α Ti, $a=2.590$ Å, $c=4.685$ Å, $c/a=1.590$, 孪晶面是 {102}, {111}, {112}. 将这些数据代入(6.13)式得出的平面指数孪晶变换矩阵是[8]:

$$
\mathscr{T}_{102}=\frac{1}{2.19}\begin{bmatrix} -0.19 & 1 & 1.19 \\ 0 & -2.19 & 0 \\ 4 & 2 & -0.19 \end{bmatrix}\approx\frac{1}{11}\begin{bmatrix} \bar{1} & 5 & 6 \\ 0 & \overline{11} & 0 \\ 20 & 10 & 1 \end{bmatrix},
$$

$$
\mathscr{T}_{111}=\frac{1}{3.30}\begin{bmatrix} -0.296 & 0.296 & 0.592 \\ 3 & -0.296 & 0.592 \\ 3 & 3 & -2.70 \end{bmatrix}\approx
$$

$$
\frac{1}{10}\begin{bmatrix} \bar{1} & 10 & 2 \\ 10 & \bar{1} & 2 \\ 10 & 10 & \bar{9} \end{bmatrix},
$$

$$
\mathscr{T}_{112}=\frac{1}{4.19}\begin{bmatrix} -1.19 & 3 & 1.19 \\ 3 & -1.19 & 1.19 \\ 6 & 6 & -1.81 \end{bmatrix}\approx\frac{1}{7}\begin{bmatrix} \bar{2} & 5 & 2 \\ 5 & \bar{2} & 2 \\ 10 & 10 & \bar{3} \end{bmatrix}.
$$

应当指出,孪晶矩阵元素一般不是整数,上面给出的整数都是近似值. 在外延生长铋中的孪晶变换矩阵见文献[34].

参 考 文 献

[1] E. O. Hall: Twinning And *Diffusionless* Transformations in Metals (1954).
[2] R. W. Cahn: *Adv. Phys.*, 3 (1954),363.
[3] M. V. Klassen-Neklyudova: Mechanical Twinning of Crystals (1964).
[4] R. E. Reed-Hill, J. P. Hirth, H. C. Rogers(Eds.): Deformation Twinning (1964).
[5] R. D. Burbank, R. D. Heidenreich: *Phil. Mag.*, **5** (1960), 373.
[6] D. W. Pashley, M. J. Stowell: *Phil. Mag.*, 8 (1963), 1605.
[7] R. W. Cahn: *Acta Met.*, 1 (1953), 49.
[8] K. W. Andrews, W. Johnson: *Brit. J. Appl.Phys.*, **6** (1955), 92.
[9] E. S. Merian, H. M. Richman: *Trans. AIME*, **227** (1963), 1044.
[10] O. Johari, G. Thomas: *Trans. AIME*, **230** (1964), 597.
[11] A. G. Crocker: *Trans. AIME*, **233** (1965), 17.
[12] R. Bullough, C. M. Wayman: *Trans. AIME*, **236** (1966), 1704.
[13] C. J. Calbick, R. B. Marcus: *Acta Cryst.*, **23** (1967), 12.
[14] F. Wihelm: *J. Appl. Cryst.*, **4** (1971), 521.
[15] S. Mahajan: *Metallography*, **4** (1971), 43.
[16] P. B. Hirsch et al.: Electron Microscopy Of Thin Crystals (1965).
[17] H. Holloway, K. Wollmann, A. S. Joseph: *Phil. Mag.*, **11** (1965), 263.
[18] S. Mahajan, G. Y. Chin: *Acta. Met.*, **22** (1974), 1113.
[19] S. K. Das, G. Thomas: *Met. Trans.*, **1** (1970), 325.
[20] G. Thomas, S. K. Das: *J. Iron Steel Inst.*, **209** (1971), 801.
[21] D. S. Sarma, J. A. Whiteman: *Met. Trans.*, **3** (1972), 3264.
[22] S. Ino et al.: *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966), 346; *Jap. J. Appl. Phys.*, **11** (1972), 1859; *J. Crystal Growth* **13/14** (1972), 48.
[23] K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi and G. Honjo: *J. Crystal Growth*, **28** (1975), 117.
[24] J. G. Allpress, J. V. Sanders: *Surface Science*, **7** (1967), 1.
[25] М. А. Румш, К. Любитц. П. П. Кочоров: *Кристаллография*, **9** (1964), 799.
[26] T. L. Chu, J. R. Gavaler: *Phil. Mag.*, **9** (1964), 993.
[27] G. R. Bookers: *Phil. Mag.*, **11** (1965), 1007.
[28] R. E. Reed-Hill: *Trans. AIME*, **218** (1960), 554.
[29] B. C. Wonsiewicz, W. A. Bakofen: *Trans. AIME*, **239** (1967), 1422.
[30] 邹本三，叶恒强，吴玉琨，郭可信：物理学报，**28** (1979)，297.
[31] 唐有琪：对称性原理（一），科学出版社 (1977).
[32] G. Van Tendeloo, R. Wolf, D. Van Dyck, S. Amelinckx: *Phys. Stat. Sol.* (a) **47** (1977),105.
[33] G. Van Tendeloo, P. Delavignette, R. Gevers, S. Amelinckx: *Phys. Stat. Sol.* (a) **18** (1973), 85.
[34] С. М. Поляков, Е. Н. Лаверко, В. М. Ягодкин: *Кристаллография*, **21** (1976), 863,

第七章　从电子衍射图确定取向关系

7.1 引　　言

当一种晶体从另一种晶体中生成时，两种晶体间常有固定的取向关系，表现为有一对点阵平面互相平行，而在这些平面上又有一对点阵方向平行．如钢中奥氏体（γ）转变为马氏体（α）的取向关系是：$(1\bar{1}\bar{1})_{\gamma} /\!/ (1\bar{1}0)_{\alpha}$，$[0\bar{1}1]_{\gamma} /\!/ [001]_{\alpha}$，这就是所谓的西山（*Nishiyama*）关系．当然，这种取向关系也可以写为两对方向的平行关系．此外，当一种晶体在另一种晶体的表面上生成时，如金属与合金的氧化，半导体的外延生长，金属材料的电镀等，也常有固定的取向关系．由此可见，取向关系的研究不但对于了解晶体生长和转变的微观过程有理论意义，而且对于一些材料的发展和工艺问题也有实际意义．

过去使用X射线衍射研究这一类问题，可以得出两种晶体间的相当准确的取向关系，主要关键是要长出适于X射线研究即尺寸不小于0.1毫米的单晶。这对于有些金属与合金来说，可能还是比较困难的．另一方面，尽管两种晶体间有固定的取向关系，但具体的平面及方向指数的关系还可能有许多种方式。在上述马氏体相变的取向关系中，奥氏体有4个$\{111\}_{\gamma}$面，每个$\{111\}_{\gamma}$面上有3个$\langle110\rangle_{\gamma}$方向，因此共有12种$\{111\}_{\gamma}\langle110\rangle_{\gamma}$组合的可能性。而马氏体的$(110)_{\alpha}$面上只有1个$[001]_{\alpha}$方向可能与这个$\langle110\rangle_{\gamma}$平行，因此在一个奥

氏体单晶中最多可能生成有 12 种不同取向的马氏体. 换句话说，X 射线单晶衍射图上可能有 12 套新相的衍射斑点。象这样由许多套衍射斑点构成的衍射图不但分析起来比较麻烦，有时还会得出错误的结论。例如，在体心立方的 β-Ti 相的 4 个$\{111\}$ 面上生成的 4 种取向不同的六角 ω 相 ($\{111\}_\beta$ $/\!/ (001)_\omega$)，它们的四套衍射斑点叠加在一起显示四次对称特征，因此曾有人认为 ω 相属于立方晶系[1]。当然，这种错误不是不可避免的，但是如不注意，却是可能发生的。

在电子显微镜中进行这种取向关系的分析有许多有利的地方：(1) 可以直接观察新相从基体中生成的形态；(2) 电子衍射的选区可以小到 1 微米，而金属与合金中的晶粒一般是几十微米或更大一些，因此无须制备单晶，可以使用多晶薄膜；(3) 在这么小的选区内，一般只有一、两套新相的衍射斑点，比较简单；(4) 电子衍射图相当于二维倒易点阵平面，因此从两相的合成电子衍射图有时可以直观地看出两个倒易点阵间的取向关系(见图 7.6)。因此，近二十年来用透射电子显微术研究晶体的取向关系得到了相当大的发展。

但是，任何事物都是一分为二的，选区电子衍射方法也有其弱点和局限性。首先，斑点衍射图的标定有所谓的 180° 不唯一性，这个问题不解决就不能正确测定晶体间的取向关系。其次，用斑点衍射图测定取向的准确度不高，常有几度的误差，因此测出的晶体间取向关系也不可能准确。这两点将在 7.2 节中加以说明。

用菊池线可以精确而唯一地确定晶体取向，这是第八章中的主要内容。菊池线是由发散的点源产生的衍射现象，由于许多晶带都参予衍射，因此菊池线多而乱，特别是在有两相共存的情况下，更是如此。因此，在相变的取向关系及配位生长的取向关系分析中，仍以斑点衍射图为主 (7.3 节)。矩

阵能简洁方便地表明两种点阵间的对应关系以及方向及平面指数的变换，这对标定和分析两相的合成电子衍射图也是很有用的，结合相变的取向关系，简单介绍指数变换矩阵的推导及应用（7.4节）。两相复合电子衍射图反映了它们的重位点阵及亚点阵的二维截面，7.5节用晶体学上超点阵和亚点阵的概念说明了两晶体间电子衍射图相重或不相重的特征。

多晶体有时显示择优取向，一般称之为织构。这也是电子衍射能够比较方便地处理的一种取向关系（7.5节）。只不过这是同一种晶体的许多晶粒间的取向关系，并且是一种统计分布的取向关系。

7.2 用电子衍射图测定晶体取向

7.2.1 不唯一性

在电子衍射图中，一个斑点可以标为 hkl 衍射，也可标为 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射，这是由于衍射电子图有绕入射电子束旋转 180° 的对称关系的缘故。这种 180° 不唯一性已在 5.2.2 节中述及，如果衍射图中有两个劳厄带，就可以排除这种不唯一性。另一种方法是在电镜中旋转晶体，转动前拍摄一个晶带的衍射图，转动后得到另一个晶带的衍射图，联合进行分析就可以得出有关三维倒易点阵的资料，从而能唯一地标定这些电子衍射图。然而，这不但比较费事，在晶体取向测定工作中也是不必要的。

用电子衍射图测定晶体取向的准确度不高（见7.2.2节），得出的取向关系不可避免地有一定的分散度，因此一般都是拍摄数目较多的电子衍射图进行统计性的分析。两种相的电子衍射图的标定都有 180° 不唯一性的问题，由于我们要

测的是两相间的相对取向关系，因此可以只考虑其中一个相的衍射斑点标定的 180° 不唯一性。换句话说，从一个两相的合成电子衍射图中可以得出两种取向关系，其中一种正确反映客观事物的本质，另一种则不是这样。把从大量电子衍射图中得到的所有可能的取向关系都绘在一种晶体(基体)的标准极射赤面投影图中，正确的取向关系是新相的极集中在一个小区域内(见图 7.2 中的 A 及 B)，而非正确标定的结果则不是这样，新相的极混乱无规地分布在整个极射赤面投影图中。这样就可以排除衍射斑点标定的 180° 不唯一性，同时得出正确的取向关系。下面以珠光体中铁素体与 Fe_3C 间的取向关系为例说明这种统计方法的应用。

首先暂不考虑这种不唯一性，分别标定铁素体和 Fe_3C 的电子衍射图(图 7.1 a)。这些衍射斑点相对应的点阵平面的极都坐落在极射赤面投影的基圆即圆周上，其方向与衍射斑点所表示的倒易点阵矢量相同。利用标准极射赤面投影图可以分别找出铁素体(α)和 Fe_3C(c) 的 (100)，(010)，(001)的极(图 7.1 b)，这是一种取向关系。固定铁素体的极不变，把 Fe_3C 的极绕中心旋转180°即得出另一种取向关系(图7.1 c)。一共拍摄了30个电子衍射图，把所有$(100)_c$，$(010)_c$，$(001)_c$的极都绘在铁素体的标准极射赤面投影图中，正确的取向关系如图 7.2 b 所示 (为了清晰起见，非正确的标定结果没有绘在图中)。显然，Fe_3C 的极集中在两个区域内，这些极的重心分别是 A 和 B，相当于两种典型取向关系(图 7.2 a)。从铁素体的标准极射赤面投影图可以找出 A 的极是$(112)_\alpha$，$(\bar{1}10)_\alpha$，$(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha$，铁素体与 Fe_3C 间的 A 型取向关系是：

$$
\begin{aligned}
&(001)_c /\!/ (112)_\alpha, \\
&[100]_c /\!/ [\bar{1}10]_\alpha, \\
&[010]_c /\!/ [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha.
\end{aligned}
\tag{7.1}
$$

(a)

(b)

(c)

图 7.1 a是珠光体的电子衍射图及极射赤面投影图，b是由a的标定得出的一种相对取向，c是固定铁素体不动，将Fe_3C的极旋转180°得出的相对取向[4]

同理，B型取向关系是：

$$
\begin{aligned}
&(001)_c \,/\!/\, (215)_\alpha, \\
&[100]_c \,/\!/\, [\bar{3}11]_\alpha \text{ 差 } 2.6°, \qquad (7.2) \\
&[010]_c \,/\!/\, [\bar{1}\bar{3}1]_\alpha \text{ 差 } 2.6°.
\end{aligned}
$$

在图 7.2 b 中，除了A，B两种典型取向关系外，还有由

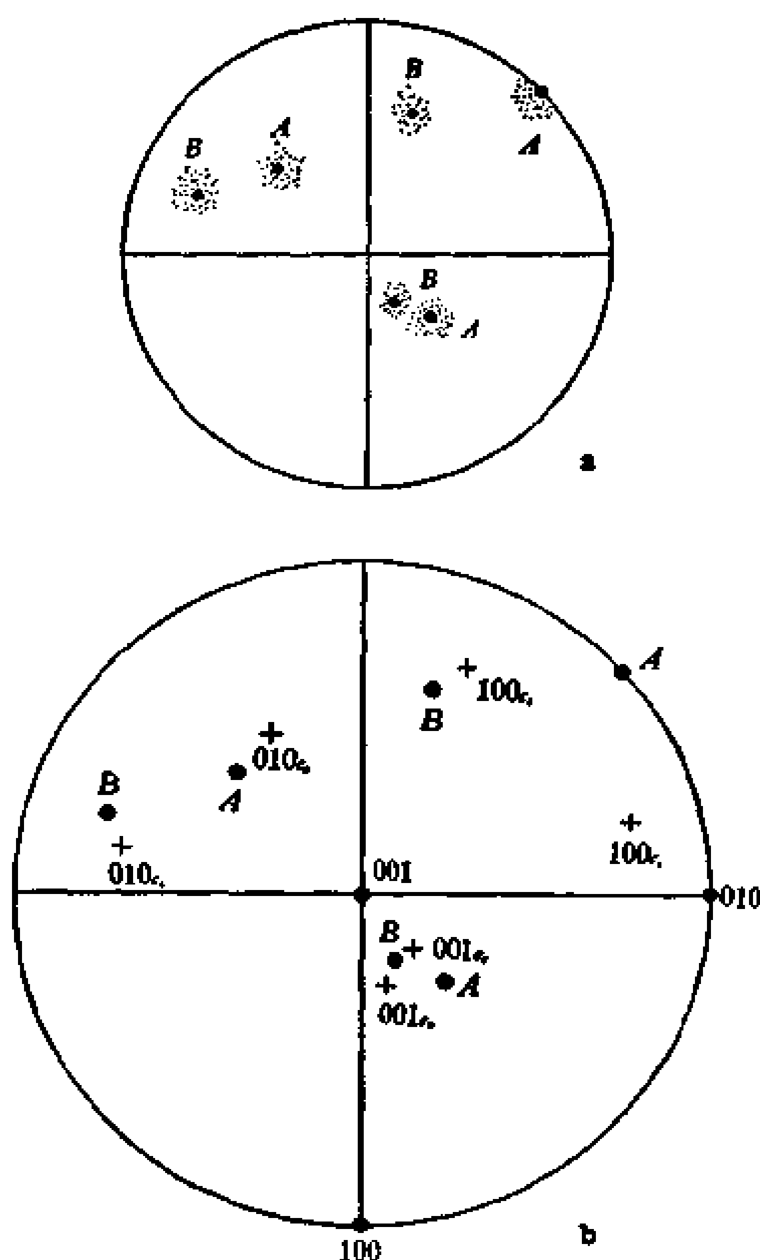


图 7.2 在铁素体标准极射赤面投影图中，30个珠光体中 Fe_3C 的极(两种标定)的分布[3]。a,b 中的 A,B 表示 a 中的两种典型取向关系，C_1 及 C_2 是图 1 b，c 中 Fe_3C 的极[2]

于180°不唯一性而从图 7.1 b 和 7.1 c 得出Fe_3C的极。显然，c_1 的极基本与 B 点相重，而 c_2 的极既不与 A 相重也不与 B 相重。由此可以肯定 c_1 的标定是正确的，并有 B 型取向关系。

从图 7.2 a 还可以看出，取向关系不可避免地有一定的

分散度，说明用电子衍射图测定晶体取向的不准确性，详见下节。

7.2.2 不准确性

从理论上讲，晶体转动，倒易点阵随之转动，因此电子衍射图也应随之变化。但是，在实际工作中，当晶体转动的角度不大时，电子衍射图往往并无明显变化。因此，用这种方法测定晶体取向的准确度不高，一般会有几度的误差。

图 7.3 是高纯铝单晶从[001]取向转到[011]取向所拍摄的一系列电子衍射图显示的晶体取向范围（用横线表示），⌃表示衍射斑点强度分布均匀的取向，↑表示计算的取向。晶体转动过程中衍射斑点的变化是：

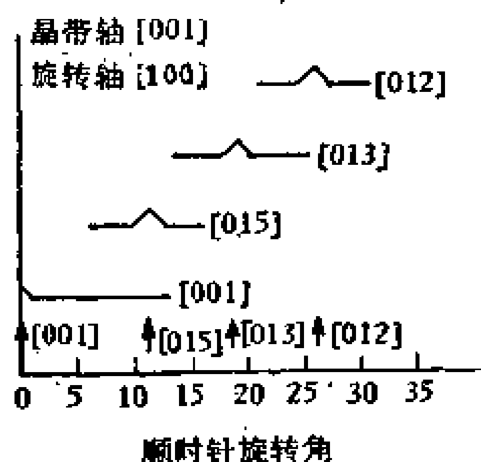


图 7.3 [001]Al 单晶绕 [100] 旋转，从电子衍射图得出的取向的角度范围：⌃表示衍射强度均匀分布的取向，↑表示计算的取向[4]

(1) 在原有的一些斑点消失或新斑点出现前，斑点的强度就已发生变化，从均匀分布变为不均匀分布，但位置无明显变化；

(2) 距离中心较远的高指数衍射斑点在一边先消失，这种现象逐渐向中心内移，而新的衍射斑点在另一边出现；

(3) 新取向的衍射斑点可以与原有取向的衍射斑点同时存在（相当于两个劳厄带），表明两种取向重叠出现；

(4) 有时仅有一列通过中心并与转动轴平行的点列，它在整个转动过程中强度和位置均无变化。

上述现象说明，倒易阵点往往在晶膜法线方向拉长成倒易杆(衍射斑点的位置基本不变，但强度有明显变化)，反射球面有一定曲率(远的斑点先消失)。但是这还不足以解释低指数取向出现的角度范围有时达 20°，为此还应考虑晶体的宏观弯曲和局部的微观范性形变。在[001]与[015]取向之间，本应还有[016]，[017]，…等高指数取向，但它们的衍射图中衍射斑点的指数也相应增高，距离中心过远，无法通过投影镜的极件内孔，因此在电镜中只能观察到少数低指数取向的衍射图。有时两种取向的衍射图重叠在一起，有时由于没有合适的高指数衍射斑点，只有通过中心的一列斑点出现。

由此可见，用电子衍射图测定相变的取向关系，应充分估量这种测量的不准确性，否则会引起不必要的误解。例如，在 Fe-Ni 合金的马氏体相变中有所谓的西山关系，这是用X射线衍射测出的，准确度较高；如

$$
\begin{aligned}
&[1\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [1\bar{1}0]_\alpha, \\
&[0\bar{1}1]_\gamma \parallel [001]_\alpha, \\
&[211]_\gamma \parallel [110]_\alpha.
\end{aligned}
\tag{7.3}
$$

在电镜中观察$(001)_\gamma$膜面的 Fe-Ni合金薄膜得到的衍射图如图 7.4 所示，矩形点列是两个呈孪晶关系的马氏体单晶，虚线正方点列是奥氏体基体，由此可以得出下列取向关系：

$$[001]_\gamma \parallel [011]_\alpha, \tag{1}$$

$$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [2\bar{1}1]_\alpha. \tag{2}$$

在同一晶膜的另一区域拍摄的另一个衍射图中还可以得出

$$[100]_\gamma \parallel [100]_\alpha, \tag{3}$$

$$[010]_\gamma \parallel [01\bar{1}]_\alpha. \tag{4}$$

有人认为这是独立于西山关系之外的新的取向关系。图 7.5 是西山关系的极射赤面投影图，圆点是马氏体的极，圆圈是奥

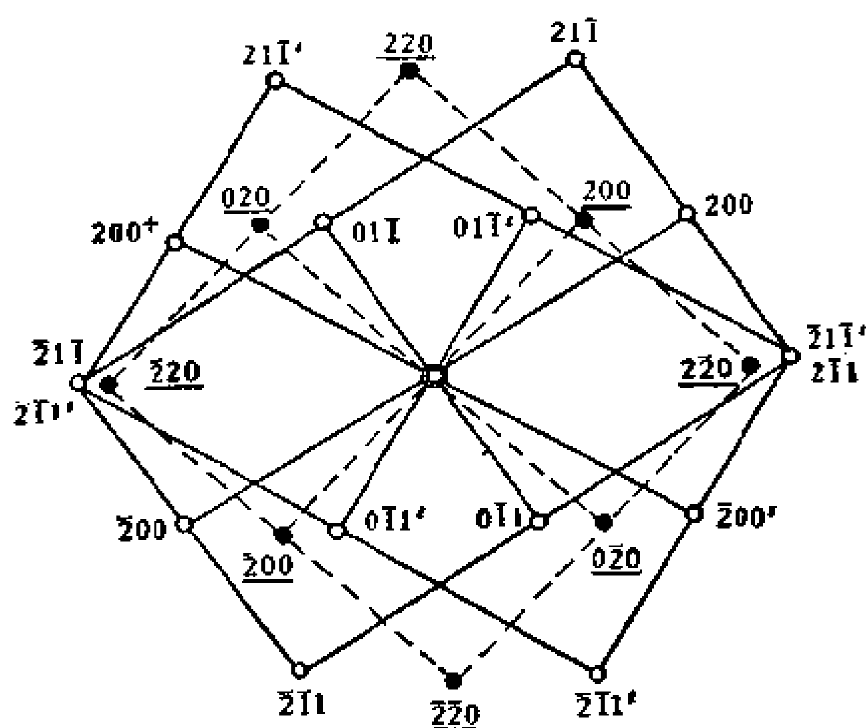


图 7.4 马氏体及其孪晶(用实线表示)和奥氏体(虚线)的合成电子衍射图[6,8]

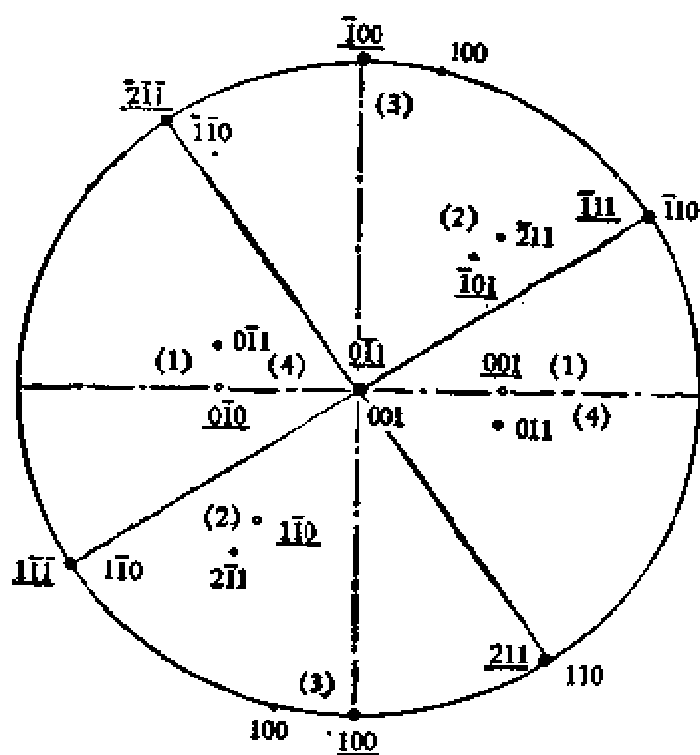


图 7.5 西山关系的极射赤面投影图
• 马氏体 *hkl*; ∘ 奥氏体 $\underline{hkl}$

氏体的极，两者相重表示点阵方向有平行的关系（西山关系）．此外，还有一些方向对有接近平行关系，如

(1) $[001]_\gamma \parallel [011]_\alpha$ 差 $6°53'$；

(2) $[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [2\bar{1}1]_\alpha$ 差 $6°1'$；

(3) $[100]_\gamma \parallel [100]_\alpha$ 差 $9°44'$；

(4) $[010]_\gamma \parallel [01\bar{1}]_\alpha$ 差 $6°53'$．

这正好是上述的(1)，(2)，(3)，(4)四种方向平行的关系．考虑到薄膜的电子衍射图的准确度不高，特别是低指数取向的误差有时大于±5°，因此上述(1)，(2)，(3)，(4)等关系很可能不外是西山的十二种取向关系中的一种，而不是新的取向关系．

由上述两个例子可以看出用电子衍射图测定晶体取向和取向关系的不准确性，因此有必要一方面尽可能提高实验的准确度，一方面在分析实验结果时注意这种不准确性的影响．从图 7.3 可见，衍射斑点强度均匀分布时，测定的晶体取向与计算结果相去不远，一般是±2°．因此只要转动晶体得到强度均匀分布的电子衍射图，就能得到在2°误差内的晶体取向，一般说来，这种精确度也就够了．

在衍射斑点强度分布不均匀的情况下，如能找到两三个强衍射斑点坐落在通过中心的一个小圆上，就可以从圆心 P 的位置较精确地确定晶体取向．倒易点愈接近反射球面，相应的衍射斑点愈强，属于同一晶带的三个强衍射斑点构成的圆弧相当于与晶带轴正交的倒易面与反射球面的截线，圆心是晶带轴 $[uvw]$ 与倒易面的交点．令晶带轴与底片的交点为 P．显然，晶带轴 $[uvw]$ 与电子束的夹角 $\alpha=\sin^{-1}\frac{OP}{L}$，$OP$ 是圆心 P 到中心 O 的距离，L 是有效镜筒长度．例如三个强衍射斑点属于[111]晶带，$OP=33$ 毫米，$L=762$ 毫米，由此

计算出 $\alpha=2.5°$. 换句话说,膜面法线方向(与电子束方向相反)偏离[111]方向 2.5°. 用这种方法确定的取向的误差是 ±1°左右.

7.3 从两相的合成电子衍射图测定晶体取向关系

两相的合成电子衍射图实际上就是两种晶体的倒易点阵平面的叠加,有时可以直接由此得出两种晶体的取向关系. 在无扩散的马氏体型相变及共格析出型相变中,由于两种点阵中低指数平面或方向有平行甚至对应关系,从而可以从一张合成电子衍射图确定两种点阵间的取向及对应关系. 图 7.6a 是体心立方的 β-Ti 中析出的六角 ω 相的合成电子衍射图,所有 β 相的衍射斑点均与 ω 相相重. 首先标定 β 相的衍射斑点,由此确定的晶带轴是 $[01\bar{1}]_\beta$. ω 相的一些衍射斑点出现在 $\frac{1}{3}(222)_\beta$ 及 $\frac{1}{3}(2\bar{1}\bar{1})_\beta$ 处,由此可能认为 ω 相有点阵常数大 3 倍的体心立方点阵(过去的 X 射线分析曾有过这种看法[1]),但是其他 β 相的衍射斑点与此不符,因此这种看法不成立. 如按六角 ω 相标定,则可从图 7.6 b 中直接得出两相间的取向关系:

$$(111)_\beta \parallel (001)_\omega,(2\bar{1}\bar{1})_\beta \parallel (100)_\omega. \qquad (7.4)$$

此外,还可从衍射斑点相重得出包括倒易矢量长度的关系

$$[222]_\beta^* = [003]_\omega^*,$$

$$[2\bar{1}\bar{1}]_\beta^* = [300]_\omega^*; \qquad (7.5)$$

由此计算出 ω 相的点阵常数是

$$a_\omega=\sqrt{2}\,a_\beta,\qquad c_\omega=\frac{\sqrt{3}}{2}a_\beta.$$

根据上述取向关系及长度关系得出的两种点阵间的对应关系如图7.6 a所示。在体心立方β相的(111)面上，原子排列在六角网格上，其中A，B两层原子在Z方向的坐标（高度）以$\frac{1}{2}[111]$的长度为单位分别是1/3和2/3。在转变为ω后，A及B层原子分别移到Z坐标为$\frac{1}{3}+w$及$\frac{2}{3}-w$的位置（$w=$0.162—0.167）。

图 7.6 β—ω相变中的点阵对应关系(a)及合成电子衍射图(b)[1]

但是，在一般情况下，两种晶体间的取向关系及对应关系不象外延生长、马氏体相变和共格相变那么明显，因此不但不能直接从电子衍射图中得出两种晶体间的取向关系，甚至连相重的衍射斑点都观察不到。如图7.1中铁素体和Fe_3C的两套衍射斑点，乍看起来毫无联系。这主要是由于这两种相间的取向关系不是低指数平面或方向的平行关系（B型取向关系），而电子衍射图又不属于低指数晶带的衍射图。对于

这一类的电子衍射图，采用极射赤面投影作图法有许多有利之处。在合成的极射赤面投影图中，除了电子衍射图中已给出的平面的极(与倒易矢量同方向)外，还可以检验两种相的其它一些极，特别是低指数平面的极，是否相重或接近相重。另外，还可以把从许多不同晶带的电子衍射图得出的取向关系放在同一个标准极射赤面投影图中进行比较，排除标定衍射斑点的 180° 不唯一性，从大量数据的统计分析中得出比较准确的取向关系。这种方法已在 7.2.1 节中叙述过，具体步骤是：

(1) 分别标定两种晶体的电子衍射图，并确定晶带轴的指数(如图 7.1 a)。

(2) 绘制相对于这些晶带轴的两种晶体的合成极射赤面投影图(如图 7.1 b)。

(3) 固定一种晶体的极，将另一种晶体的极旋转 180°(如图 7.1 c)。

(4) 转动这些平面的极，使一种晶体的 (001) 面的极与中心相重，得出在这种晶体的(001)标准极射赤面投影图中另一种晶体的两套极(从 2 及 3 得出)的投影位置 (图 7.2 b)。

(5) 检查两种晶体的低指数平面的极是否相重或接近相重(<5°)。

(6) 选择不同晶带的电子衍射图，重复上述分析。只有那些多次重复出现的平行关系才能算作是两相间的取向关系(图 7.2 a)。

从上面的讨论可以看出，极射赤面投影作图是取向关系测定中的一个重要步骤，为此需要制备各种常见相的标准极射赤面投影图。这是一桩相当烦琐的工作，目前多用电子计算机计算和绘制，已有专著[7]，附有常见相的标准极射赤面投影图。钢中常见相的极射赤面投影图见有关专著[8]，钢中第

二相的取向关系见有关文献总结[9]．

应当指出，在确定了两种相间的取向关系后，平行平面及方向的具体指数还可能有若干套，例如上述的西山关系有12种具体指数，绘在极图上显然不相重．但是，它们可以由晶体的点群对称关系联系起来．这种由于对称关系引起的不唯一性在7.4.3节还要进一步说明．

7.4 取向关系及对应矩阵

从上一节讨论的 β-Ti→ω 相变可以看出，用电子衍射方法确定晶体取向关系的目的主要是找出两种晶体间的点阵对应关系，从而能对相变的机理有所了解．这种关系用对应矩阵 $\mathscr{C}$ 表示既简洁又方便．下面就钢中的马氏体相变和珠光体相变讨论取向关系与对应矩阵以及它们之间的关系．

7.4.1 钢中的马氏体相变[10]

钢中马氏体相变的取向关系早先曾用X射线测定，后来又为电子衍射实验证实．著名的Курдюмов-Sachs取向关系是，面心立方 γ 的一个密排面 $(111)_\gamma$ 与体心四方（c/a 接近1）α 的一个密排面 $(101)_\alpha$ 平行，在这两个密排面上的密排方向又有平行关系，$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [11\bar{1}]_\alpha$．如用三对方向表示则有：

$$[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma \parallel [12\bar{1}]_\alpha,$$
$$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [11\bar{1}]_\alpha, \qquad (7.6)$$
$$[111]_\gamma \parallel [101]_\alpha.$$

这仅是方向的平行关系，还不包括长度关系．由于两种晶体有不同的点阵及点阵常数，上述点阵方向的度量单位不同，不能直接对比并进行指数变换．为此改用归一化的指数

关系，这些点阵方向在除以其长度后就有相同的度量单位，因此不但有平行关系，还有长度相等的关系.(7.6)式改写为：

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{6}\,a_\gamma}[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma=\frac{1}{\sqrt{6}\,a_\alpha}[1\bar{2}\bar{1}]_\alpha=[100]_I,\\
&\frac{1}{\sqrt{2}\,a_\gamma}[1\bar{1}0]_\gamma=\frac{1}{\sqrt{3}\,a_\alpha}[11\bar{1}]_\alpha=[010]_I, \qquad (7.7)\\
&\frac{1}{\sqrt{3}\,a_\gamma}[111]_\gamma=\frac{1}{\sqrt{2}\,a_\alpha}[101]_\alpha=[001]_I.
\end{aligned}
$$

这里引入中间参考坐标系 I，从第二章中的(2.29)式可以分别得出 α 及 γ 的基矢转变为 I 的基矢的矩阵 $\mathscr{S}$

$$
{}_I\tilde{\mathscr{S}}_\alpha=\frac{1}{\sqrt{6}\,a_\alpha}\begin{bmatrix}1 & \sqrt{2} & \sqrt{3}\\ \bar{2} & \sqrt{2} & 0\\ \bar{1} & -\sqrt{2} & \sqrt{3}\end{bmatrix},
$$

$$
{}_I\tilde{\mathscr{S}}_\gamma=\frac{1}{\sqrt{6}\,a_\gamma}\begin{bmatrix}\bar{1} & \sqrt{3} & \sqrt{2}\\ \bar{1} & -\sqrt{3} & \sqrt{2}\\ 2 & 0 & \sqrt{2}\end{bmatrix},
$$

$$
{}_\gamma\tilde{\mathscr{S}}_I={}_I\tilde{\mathscr{S}}_\gamma^{-1}=\frac{a_\gamma}{\sqrt{6}}\begin{bmatrix}\bar{1} & \bar{1} & 2\\ \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 0\\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2}\end{bmatrix}.
$$

从上述指数变换矩阵及 $a_\alpha=2.860$ 埃，$a_\gamma=3.564$ 埃，可以计算出 γ 与 α 间的方向指数或阵点坐标的变换矩阵 ${}_\gamma\tilde{\mathscr{S}}_\alpha$

$$
\begin{aligned}
{}_\gamma\tilde{\mathscr{S}}_\alpha&=(\widetilde{{}_\gamma\mathscr{S}_I\,{}_I\mathscr{S}_\alpha})={}_I\tilde{\mathscr{S}}_{\alpha}\,{}_\gamma\tilde{\mathscr{S}}_I\\
&=\begin{bmatrix}0.810 & \overline{0.208} & 0.924\\ 0.924 & \overline{0.093} & \overline{0.831}\\ 0.208 & 1.225 & 0.093\end{bmatrix}, \qquad (7.8)
\end{aligned}
$$

而从(3.23)式得

$$u_{\alpha} = {}_{\gamma}\tilde{\mathscr{S}}_{\alpha}\, u_{\gamma} \tag{7.9}$$

奥氏体的000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$四个阵点经过(7.9)式的变换后在马氏体点阵中的坐标是

$$\begin{aligned}
&(0,\ 0,\ 0)_{\gamma} \equiv (0,\ 0,\ 0)_{\alpha},\\
&\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)_{\gamma} \equiv (0.301,\ 0.416,\ 0.717)_{\alpha},\\
&\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)_{\gamma} \equiv (0.867,\ 0.047,\ 0.151)_{\alpha},\\
&\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{\gamma} \equiv (0.358,\ \overline{0.462},\ 0.659)_{\alpha}.
\end{aligned} \tag{7.10}$$

至此我们仅考虑了点阵和点阵常数的改变，下面考虑相变过程中原子的位移．显然，在马氏体点阵中，阵点的坐标只能是 $n/2$ (n 是任意整数)，而且要与体心点阵中阵点的坐标相符．如取与(7.10)中小数最近的 $n/2$ 则有

$$\begin{aligned}
&(0,\ 0,\ 0)_{\gamma} \longrightarrow (0,\ 0,\ 0)_{\alpha},\\
&\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)_{\gamma} \longrightarrow \left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{\alpha},\\
&\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)_{\gamma} \longrightarrow (1,\ 0,\ 0)_{\alpha},\\
&\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{\gamma} \longrightarrow \left(\frac{1}{2},\ \frac{\bar{1}}{2},\ \frac{1}{2}\right)_{\alpha}.
\end{aligned} \tag{7.11}$$

由此得出的点阵对应关系是

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}[110]_{\gamma} \longleftrightarrow \frac{1}{2}[111]_{\alpha},\\
&\frac{1}{2}[101]_{\gamma} \longleftrightarrow [100]_{\alpha},
\end{aligned} \tag{7.12}$$

$$\frac{1}{2}[01\bar{1}]_\gamma \longleftrightarrow \frac{1}{2}[1\bar{1}1]_\alpha.$$

必须注意，它们并不是平行取向关系．仿照(7.7)式得出的对应矩阵是

$$_\gamma\mathscr{C}_\alpha = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad (7.13)$$

对应矩阵的作用是描述两种点阵间的对应关系，从(7.13)式可以直接得出[见(2.32)式]

$$\begin{aligned} &[100]_\gamma \longleftrightarrow [110]_\alpha, \\ &[010]_\gamma \longleftrightarrow [001]_\alpha, \\ &[001]_\gamma \longleftrightarrow [1\bar{1}0]_\alpha. \end{aligned} \qquad (7.14)$$

这种点阵对应关系要比(7.12)式明显的多，并且可以直接绘图表明（图7.7）．这不是别的，正是Bain在1924年提出的$\gamma\to\alpha$相变模型，马氏体的体心四方点阵在奥氏体的面

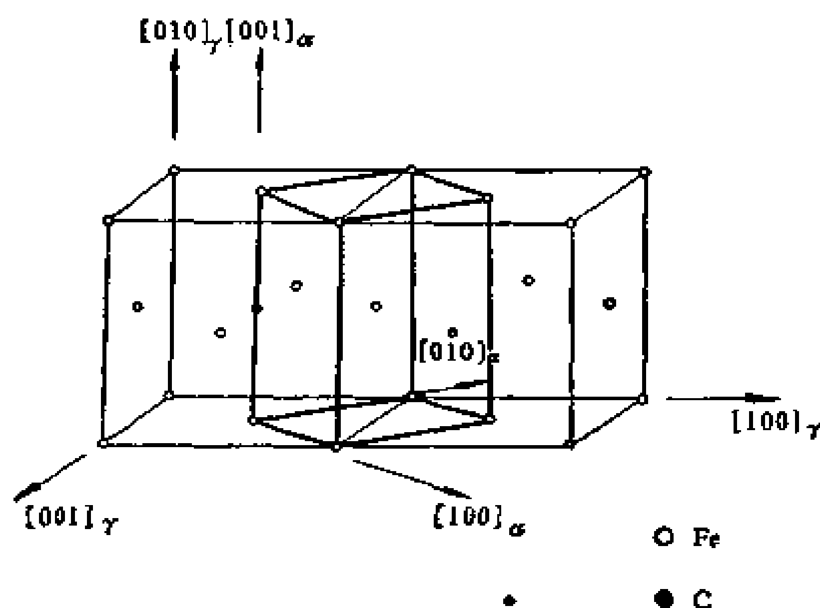


图 7.7　钢中马氏体相变的 Bain 模型

心立方点阵中就已存在，只不过是晶轴比较大而已 ($c/a=\sqrt{2}$)。在[010]$_\gamma$方向压缩17%，在与此正交的方向拉长12%，就变成马氏体的单胞。Bain 模型是马氏体相变理论的基础，也可以由西山取向关系推算得出。

比较(7.8)及(7.13)式可以看出，只要前者中矩阵元素的数值取最接近的整数值就可以直接得出后者。换句话说，这两个矩阵还是比较相似的。

7.4.2 钢中的珠光体相变[2,3,11]

珠光体中铁素体与 Fe_3C 间的取向关系测定已如前述(7.2.1 节)，其中的 $\mathscr{A}$ 型取向关系还在铁单晶薄膜渗碳、α 过饱和固溶体的分解及马氏体分解生成的 Fe_3C 中出现过，说明这种取向关系具有普遍意义。(7.1) 式中的方向平行关系经归一化得：

$$\frac{1}{a}[100]_c=\frac{1}{\sqrt{2}a_\alpha}[\bar{1}10]_\alpha,$$

$$\frac{1}{b}[010]_c=\frac{1}{\sqrt{3}a_\alpha}[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha,$$

$$\frac{1}{c}[001]_c=\frac{1}{\sqrt{6}a_\alpha}[112]_\alpha.$$

这些方向间有对应关系，长度接近相等，如 $a/\sqrt{2}a_\alpha=1.116$，$b/\sqrt{3}a_\alpha=1.025$，$c/\sqrt{6}a_\alpha=0.960$。$\mathscr{S}$ 是由 α 的基矢变换成 Fe_3C 基矢的矩阵，$\tilde{\mathscr{S}}$ 是 Fe_3C 的阵点坐标变换成 α 的阵点坐标的矩阵，显然，

$$\tilde{\mathscr{S}}=\begin{pmatrix} \frac{-a}{\sqrt{2}\,a_a} & \frac{-b}{\sqrt{3}\,a_a} & \frac{c}{\sqrt{6}\,a_a} \\ \frac{a}{\sqrt{2}\,a_a} & \frac{-b}{\sqrt{3}\,a_a} & \frac{c}{\sqrt{6}\,a_a} \\ 0 & \frac{b}{\sqrt{3}\,a_a} & \frac{2_c}{\sqrt{6}\,a_a} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -1.116 & -1.025 & 0.960 \\ 1.116 & -1.025 & 0.960 \\ 0 & 1.025 & 1.920 \end{pmatrix} \tag{7.15}$$

或

$$\tilde{\mathscr{S}}=\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1.116 & 0 & 0 \\ 0 & 1.025 & 0 \\ 0 & 0 & 0.960 \end{bmatrix}=\tilde{\mathscr{C}}\varepsilon, \tag{7.16}$$

其中对应矩阵

$$\tilde{\mathscr{C}}=\begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}. \tag{7.17}$$

还可以由(7.1)式或(7.15)式直接得出，ε 是点阵主应变矩阵，对角线的三个元素是在 Fe_3C 三个晶轴方向的张应度（膨胀或收缩）．从渗碳体与铁素体间的点阵对应关系可以推导出渗碳体由奥氏体或铁素体析出的具体模型．由于渗碳体结构比较复杂（每个正交单胞中有 20 个原子，都有程度不同的位移），这里就不介绍了．读者可阅参考文献[11—13]．

7.4.3 电子衍射图的矩阵分析

从上面讨论可以看出，矩阵 $\mathscr{S}$ 及 $\mathscr{C}$ 一方面意义不同，内容不同，一方面又有密切的内在联系，矩阵元素的数值也很接

近．下面首先指出它们的差别，不应混淆；然后讨论它们在电子衍射图的矩阵分析中的应用．

矩阵 $\mathscr{S}$ 是由衍射试验得出的相变后两个晶体点阵的方向平行关系，而矩阵 $\mathscr{C}$ 是从结构模型或从试验经过推算得出的相变过程中两个晶体点阵的对应关系．矩阵 $\mathscr{S}$ 是相变后两个晶体点阵的坐标变换矩阵，描述两种阵点的相对几何配置，矩阵元素一般不是整数；而矩阵 $\mathscr{C}$ 给出阵点在各自点阵中的坐标，矩阵元素总是整数 n, $n/2$(有心点阵)或 $n/3$(菱面体点阵)．这两个矩阵中相对应元素的数值之差表示相变中点阵的形变或阵点的位移．显然，相对应的矩阵元素的数值越接近，相变中点阵形变就越小．比较(7.8)及(7.13)式以及(7.15)及(7.17)式可见，珠光体相变中生成的 α 与 Fe_3C 间的点阵畸变较小，而马氏体相变伴随有相当大的点阵畸变．

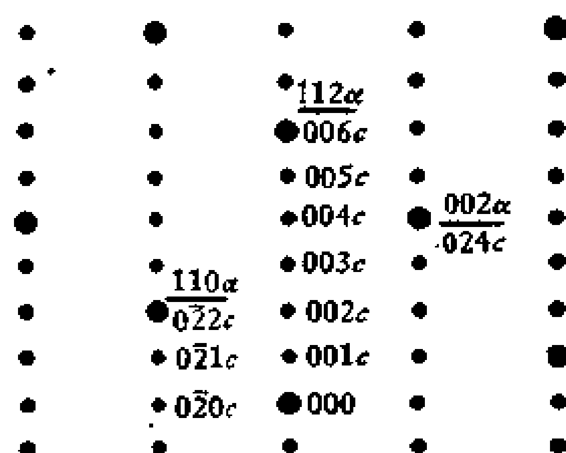


图 7.8 [110]$_\alpha$ 晶带和[100]$_c$ 晶带的合成电子衍射图

矩阵 $\mathscr{S}$ 是由电子衍射试验直接得出的，反之，可以用它来分析电子衍射图，由于它的元素不是整数，计算比较繁琐，最好用电子计算机计算[14,15]，在对应矩阵 $\mathscr{C}$ 与 $\mathscr{S}$ 的矩阵元素数值差别不大的情况下，利用对应矩阵的元素都是整数（由于

要求的是h,k,l的相对值，公因子 1/2 或 1/3 可略去)的特点，可以显著简化运算，引入的误差也不大，特别是用矩阵$\mathscr{C}$验证电子衍射图的标定结果[16]。图 7.8 是珠光体的电子衍射图，其中 Fe_3C 的衍射斑点属于$[100]_c$晶带，α 的衍射斑点属于$[\bar{1}10]_\alpha$晶带。α 的 110 衍射斑点与 Fe_3C 的 $0\bar{2}2$ 衍射斑点相重，这与从 $u_\alpha=\tilde{\mathscr{C}}u_c$ 得出的

$$h_c=\mathscr{C}h_\alpha=\begin{bmatrix}\bar{1} & 1 & 0\\ \bar{1} & \bar{1} & 1\\ 1 & 1 & 2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\1\\0\end{bmatrix}_\alpha=\begin{bmatrix}0\\ \bar{2}\\ 1\end{bmatrix}_c$$

相符。当然，这只是近似关系，准确计算还应用矩阵$\mathscr{S}$，而在相变中点阵畸变较大的情况下，只能使用矩阵$\mathscr{S}$而不能使用对应矩阵$\mathscr{C}$。

当用两相合成的电子衍射图推算两个晶体点阵的基矢变换矩阵时，还可以按下述方法进行。用小写字母表示第Ⅰ晶体的面指数，用大写字母表示第Ⅱ晶体的面指数。从合成的电子衍射图可分别确定晶体Ⅰ的晶带轴在倒易空间的表示$[h_{11}\ h_{12}\ h_{13}]^*$及晶体Ⅱ的晶带轴$[H_{11}\ H_{12}\ H_{13}]^*$。在衍射图上选两套平行的倒易矢

$$[h_{21}\ h_{22}\ h_{23}]^*\,/\!/\,[H_{21}\ H_{22}\ H_{23}]^*$$
$$[h_{31}\ h_{32}\ h_{33}]^*\,/\!/\,[H_{31}\ H_{32}\ H_{33}]^*.$$

两相的基矢变换矩阵$\mathscr{S}$由$\mathscr{A}=\mathscr{S}a$定义，从(2.34)式可得出

$$\mathscr{S}=\begin{bmatrix}H_{11} & H_{21} & H_{31}\\ H_{12} & H_{22} & H_{32}\\ H_{13} & H_{23} & H_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\lambda_1 & 0 & 0\\ 0 & \lambda_2 & 0\\ 0 & 0 & \lambda_3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}h_{11} & h_{21} & h_{31}\\ h_{12} & h_{22} & h_{32}\\ h_{13} & h_{23} & h_{33}\end{bmatrix}^{-1},$$

式中 $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ 是各对平行倒易矢的归一化因子。

在标定重叠电子衍射图时，每个衍射图的指标化都有对称的不唯一性，这导致从上式确定$\mathscr{S}$矩阵的不唯一性。下面以立方晶体的双晶为例作一说明。在不改变向指的情况下，

立方基体的基矢有 24 种选取法，相应每个衍射图都有24种等效的指标化指数．当晶体Ⅰ的指数取定，按 24 种方式变动晶体Ⅱ的指数时，相当于 H_{ji} 矩阵的行 i 交换位置或改变符号，最后使 $\mathscr{S}$ 矩阵对应的行交换位置及改变符号．当晶体Ⅱ的指数取定，晶体Ⅰ的指数按 24 种方式变动，将使 $\mathscr{S}$ 矩阵对应的列交换位置及改变符号．总之，$\mathscr{S}$ 矩阵的九个元素 S_{ij} 的绝对值没有变化，只是行与行的位置、符号以及列与列的位置、符号改变了．这样共有 $24\times24=576$ 种形式，这也就是立方晶体双晶等效旋转矩阵的数目．应当指出，在标定单晶电子衍射图时出现的 180° 不唯一性所得到的另一套576 个旋转矩阵是不正确的解，不仅不与前述 576 个矩阵等效，而且它们本身也不等效．关于排除 180° 不唯一性的问题在第五章和 7.2.1 节已作过介绍．

在非立方晶系中，不改变向指选取基矢的可能方式数目 N，对四方为 8，正交为 4，六角为 12，三角为 6，单斜为 2．因此在这些晶系中双晶的旋转矩阵等效数目分别为 N^2．不同晶系间双晶取向关系矩阵的等效数目为 N_1N_2．这种由于对称关系引起的不唯一性在实际工作中是经常遇到的．以 7.2.1 节所介绍的用极图法从斑点电子衍射图测定铁素体与 Fe_3C 间的取向关系为例，由于对 30 个合成电子衍射图分别指标化时有这种不唯一性，我们很可能由一个合成衍射图定出的取向关系如(7.1)式所示，而从另一个合成衍射图定出的取向关系为

$$(001)_c \parallel (2\bar{1}\bar{1})_\alpha,\ [100]_c \parallel [01\bar{1}]_\alpha,\ [010]_c \parallel [111]_\alpha,$$

两者绘在铁素体标准极射赤面投影图中仍然是不重合的，还需要作一个点群对称变换．因此，在实际工作中常常把 Fe_3C 的 $(001)_c$ 极规定只绘在铁素体的标准极图上的 (001)—(111)—(101) 特定三角形内，而 $(100)_c$ 与 $(010)_c$ 则相对于

(001)。按右手向指分布，这样就可以排除这种不唯一性．

孪晶是双晶取向关系的一个特例，很早就有人注意到立方晶系{111}孪晶与{112}孪晶是等效的，{111}的二次孪晶与{221}，{114}一次孪晶等效等等[17]，这些实质上也是对称的不唯一性问题．立方晶体{111}孪晶矩阵见 6.5.1 节，它的等效旋转矩阵对应的旋转关系为〈111〉—60°；〈110〉—70°28′；〈120〉—131°9′；〈311〉—146°33′；〈111〉—180°；〈211〉—180°···等等．这些旋转关系的等效性，在不同的讨论范围其含义是有差异的，在感兴趣的孪晶范围内，可作两点说明．第一，就一个坐标系已经完全确定的立方晶系来说，(111) 孪晶与$(11\bar{2})$，$(1\bar{2}1)$，$(\bar{2}11)$孪晶所形成的复合点阵是一个，它们是等效的($(11\bar{1})$孪晶与(112)，$(\bar{2}1\bar{1})$，$(\bar{1}21)$孪晶等类推)．但某一基体点阵平面(hkl)经 (111) 孪晶变换为$h_1'k_1'l_1'$ 与经$(11\bar{2})$孪晶变换为$h_2'k_2'l_2'$，两者并不相等．另外，这些孪晶与膜面的截线一般也不相同．所以，所谓等效意指空间复合点阵是一个，而不表示两种指数与取向完全相等．第二，对高次孪晶来说，{111} 二次孪晶与{221} 或 {411} 一次孪晶等效，或与某一特定的〈110〉的141.06°旋转完全相等．在不同的{111}面上接连进行三次孪晶的作用与{721} 一次孪晶等效．如第一个孪晶面与第三个相同，三次孪晶的作用与 {511} 或{552}一次孪晶相当．四次孪晶矩阵与{744}，{877} 或 {1154} 一次孪晶矩阵等效．它们又分别与特定的〈011〉-282.12° 旋转，〈123〉-112.5° 旋转〈141〉-141.06° 旋转···完全相等[18]。

7.5 合成电子衍射图的重合特征

7.5.1 相重的衍射图

在有简单取向关系的两晶体合成电子衍射图中，一个晶体的衍射斑点有时与另一个晶体的衍射斑点完全相重，这样就不容易鉴别是否有两相共存，如在面心立方晶体中生成孪晶或六角密堆相，面心立方的 γ 相与体心四方的 γ'' 相(Ni_3Nb)，体心立方的 β 与六角 ω 相之间，都经常观察到这种情况．近年来，一些作者[19-23]从各种角度讨论了相重衍射图的问题．下面简单介绍与基体衍射斑点相重的第二相衍射图的晶带轴指数判据及其应用的例子．

设基体坐标基矢是 $\mathbf{a}_1,\mathbf{a}_2,\mathbf{a}_3$，第二相坐标基矢是 $\mathbf{A}_1,\mathbf{A}_2,\mathbf{A}_3$，它们之间的转换关系为

$$\mathbf{A}_i=\sum_j S_{ij}\mathbf{a}_j\ \ (i,j=1,2,3), \tag{7.18}$$

$\mathscr{S}_{ij}$ 构成的 $\mathscr{S}$ 矩阵表示确定的取向关系．第二相点阵平面指数(HKL)与基体的点阵平面指数(hkl)变换关系为

$$\mathscr{h}=\mathscr{T}\mathscr{H}, \tag{7.19}$$

其中 $\mathscr{T}=\mathscr{S}^{-1}$；$\mathscr{h}$，$\mathscr{H}$ 均为列矩阵．当 T_{ij} 为有理数时，可使 T_{ij} 整数化，这时需在矩阵 $\mathscr{T}$ 前置一系数 $\frac{1}{D'}$，D' 是 T_{ij} 的最小公分母．将(7.19)式展开后有

$$T_{11}H+T_{12}K+T_{13}L=D'h, \tag{7.19.1}$$

$$T_{21}H+T_{22}K+T_{23}L=D'k, \tag{7.19.2}$$

$$T_{31}H+T_{32}K+T_{33}L=D'l. \tag{7.19.3}$$

可见，将第二相的某一个 HKL 倒易点用基体倒易空间坐标

描述时，由于矩阵$\mathscr{T}$前面的系数所限制，hkl一般不是整数. 这意味着第二相的这个HKL倒易点不与基体的倒易点相重. 仅当hkl为整数时它们才相重. 因此令(7.19)的三个分式中h, k, l均为整数，这样的HKL点就是相重倒易点. 由这些倒易点构成晶体学上称之为基体与第二相的重合倒易点阵. (7.19)的三个分式还可用广义晶带定律表述为

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}i = D'n, (i=1,2,3) \tag{7.20}$$

式中$\mathbf{r}$为HKL点阵平面的倒易矢量，$\mathbf{r}_i = T_{i1}\mathbf{A}_1 + T_{i2}\mathbf{A}_2 + Ti_3\mathbf{A}_3$. (7.19)的三个分式往往可以整理成更加简单的形式(见以下示例)，这相当于$\mathbf{r}_i$的表示不是唯一的. 在表示HKL点在基体倒易空间的指数是整数性上，$[T_{i1}, T_{i2}, T_{i3}]$与$[MT_{i1}+m_1D', MT_{i2}+m_2D', MT_{i3}+m_3D']$是等效的. 经此整理后，三个分式有可能归并为一个式子

$$T_1H + T_2K + T_3L = D'n. \tag{7.21}$$

它表明相重倒易点都分布在隔开D'层的$(T_1T_2T_3)^*$倒易面上(其上可能有基体的不相重倒易点)，所以对第二相而言，这些不同高度处的$(T_1T_2T_3)^*$即为相重倒易面. 其上的相重倒易点当然还可构成其他的倒易面$(UVW)^*$, U, V, W必须满足的条件可考虑如下. 取$(UVW)^*$上一个最小平行四边形，它的两个边$\mathbf{r}_1(H_1K_1L_1)$与$\mathbf{r}_2(H_2K_2L_2)$应满足

$$\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r} = D'h_1, \mathbf{r}_2\cdot\mathbf{r} = D'h_2, \tag{7.22}$$

这里$\mathbf{r}=[T_1T_2T_3]$. 根据晶带定律晶带轴$\mathbf{U}=V_c(\mathbf{r}_1\times\mathbf{r}_2)$, V_c是正空间中第二相单胞体积. 将$\mathbf{r}$与$\mathbf{U}$在正空间的表达式代入$\mathbf{r}\times\mathbf{U}$可得到

$$\frac{1}{V_c}(\mathbf{r}\times\mathbf{U}) = (T_2W - T_3V)\mathbf{A}_1^* + (T_3U - T_1W)\mathbf{A}_2^* + (T_1V - T_2U)\mathbf{A}_3^*, \tag{7.23}$$

同时，$\frac{1}{V_c}(\mathbf{r}\times\mathbf{U})=\mathbf{r}\times(\mathbf{r}_1\times\mathbf{r}_2)=\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_2\cdot\mathbf{r})-\mathbf{r}_2(\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r})$。将(7.22)式代入得到

$$\frac{1}{V_c}(\mathbf{r}\times\mathbf{U})=D'(n_1\mathbf{A}_1^*+n_2\mathbf{A}_2^*+n_3\mathbf{A}_3^*) \qquad (7.24)$$

式中 $n_1=h_2H_1-h_1H_2$，$n_2=h_2K_1-h_1K_2$，$n_3=h_2L_1-h_1L_2$。比较(7.23)，(7.24)可得到相重倒易点所构成之倒易面指数 U,V,W 应满足如下关系

$$T_2W-T_3V=D'n_1, T_3U-T_1W=D'n_2,$$
$$T_1V-T_2U=D'n_3. \qquad (7.25)$$

对这组判别式较详细的讨论表明[22,23]：(1) 相重倒易面是否存在与(7.19)的三个公式能否归并为一个式子是互为充要条件的。如果矩阵 $\mathscr{T}$ 的代数余子式都是 D' 的整数倍，那么(7.19)三式就可以归并为一个式子。(2) (7.25)三个判别式不是独立的。当 T_i 与 D' 有公约数时，必须选用不包括 T_i 的分式，此外再搭配一个分式即可。(3) 上面的讨论仅限于简单点阵，对于有心点阵，一般需要先将其变换到简单点阵进行考虑。在第二相为简单点阵，仅基体为有心点阵时可按点阵消光条件将(7.19)三个分式组合为一个新式子，由此得到(7.25)的第二组判别式，作为新的制约条件。对于立方晶体有心点阵的旋转问题，点阵消光不会提出新的限制。

下面以立方晶体的孪晶及面心立方与六角密堆相的相重电子衍射图说明(7.25)式的应用。

面心立方晶体(111)孪晶的基矢变换矩阵

$$\mathscr{S}=\frac{1}{3}\begin{bmatrix}\bar{1}&2&2\\2&\bar{1}&2\\2&2&\bar{1}\end{bmatrix},$$

它是正交归一化的矩阵，$\mathscr{S}=\mathscr{S}^{-1}=\mathscr{T}$，$D'=3$。经归并和约化后得出相重倒易点的表示式

$$H+K+L=3n.$$

对于面立方晶体其他三个{111}李晶及体心立方晶体的12个{112}李晶，相重倒易点表示式为

$$pH+qK+rL=3n \tag{7.26}$$

式中 p,q,r 是李生面指数。所以

$$qW-rV=3n_1, rU-pW=3n_2 \tag{7.27}$$

就是李晶衍射图的斑点全部与基体相重的李晶晶带轴指数的判定条件。

图7.9，7.10画出了面心立方及其李晶在倒易空间与正空间的重合点阵。立方点阵用三角坐标轴(粗线)和六角坐标轴(双线)描述，用绕主轴旋转180°来显示立方李晶关系。从图可以看到，基体与李晶的重合点阵也是六角点阵(双线表

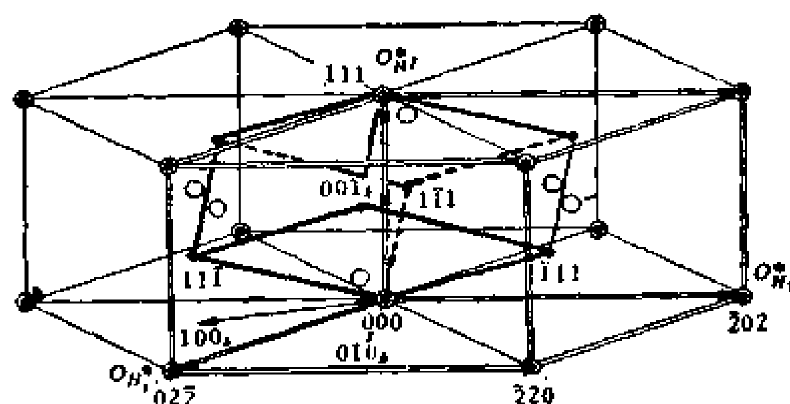


图 7.9 面心立方晶体及其李晶在倒易空间中的重合点阵
●为基体倒易点；○为李晶倒易点

示)。

面心立方晶体(111)面上生成的六角密堆晶体的取向关系为

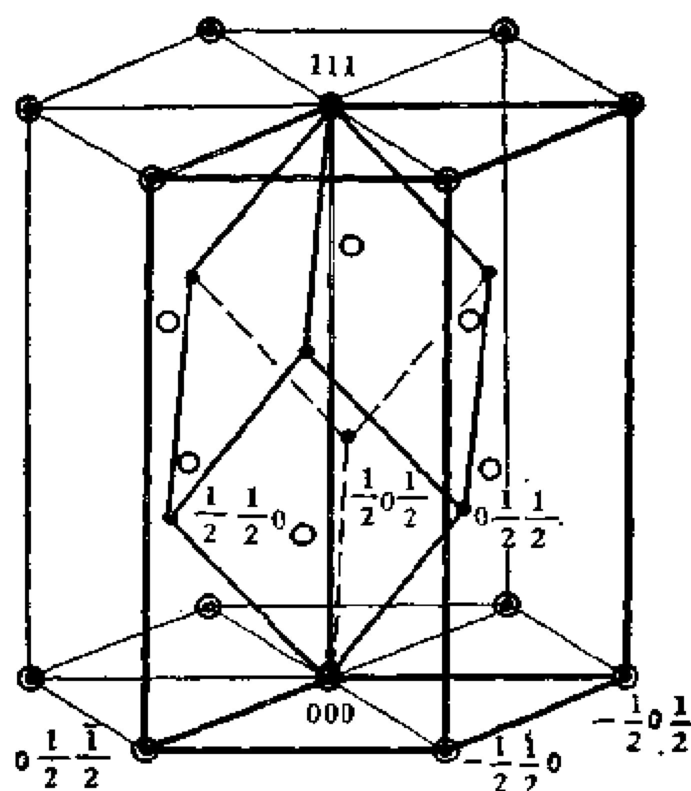


图 7.10 面心立方晶体及其孪晶在正空间中的重合点阵
●基体阵点；○孪晶阵点

$$\mathscr{S}=\frac{1}{6}\begin{bmatrix}3 & 0 & 3\\ \bar{3} & 3 & 0\\ 4 & 4 & 4\end{bmatrix},\ \mathscr{T}=\frac{1}{6}\begin{bmatrix}4 & \bar{4} & 3\\ 4 & 8 & 3\\ \bar{8} & 4 & 3\end{bmatrix}, \tag{7.28}$$

相重倒易点符合

$$-2H+2K+3L=6n \tag{7.29}$$

的关系。将六角密堆相的倒易基矢画在图 7.9 中，扣除消光点 $H-K=3n$，$L=2n+1$ 之后会发现面心立方，六角密堆和孪晶有共同的重合点阵。考虑消光条件后(7.29)式变为 $H-K=3n$。相重衍射图的晶带轴指数判据为

$$U+V=3n_1, W=3n_2. \tag{7.30}$$

表 7.1 列出了基体 $u, v, w\leqslant 4$ 的晶带轴变换到孪晶及六角密堆相相平行的晶带轴指数，不相重倒易面指数用黑体字表示。

表 7.1 面心立方晶体[uvw]及与其平行相的[$u'v'w'$]，黑体字表示与(uvw)*

面心立方晶体 uvw			孪晶 $u'v'w'$（略去公共系数）											
			(1 1 1)			(1 $\bar{1}$ 1)			($\bar{1}$ 1 1)			($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)		
1	0	0	$\bar{1}$	2	2		—			—			—	
1	1	0	1	1	4	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0		—			—	
1	1	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{5}$	$\bar{1}$		—			—	
2	1	0	0	1	2	$\bar{4}$	$\bar{5}$	$\bar{2}$		—			—	
2	1	1	2	5	5	$\bar{2}$	$\bar{7}$	1	$\bar{2}$	1	$\bar{1}$		—	
2	2	1	4	4	7	$\bar{4}$	$\bar{8}$	1		—		0	0	$\bar{1}$
3	1	0	$\bar{1}$	5	8	$\bar{5}$	$\bar{7}$	4		—			—	
3	1	1	1	7	7	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1	$\bar{7}$	$\bar{5}$	$\bar{5}$		—	
3	2	0	1	4	10	$\bar{7}$	$\bar{8}$	2		—			—	
3	2	1	1	2	3	$\bar{5}$	$\overline{10}$	1	$\bar{3}$	$\bar{2}$	$\bar{1}$	1	2	$\overline{11}$
3	2	2	5	8	8	$\bar{1}$	$\bar{4}$	0	$\overline{11}$	$\bar{4}$	$\bar{4}$		—	
3	3	1	5	5	11	$\bar{7}$	$\overline{11}$	$\bar{1}$		—		1	1	$\overline{13}$
3	3	2	7	7	10	$\bar{5}$	$\overline{13}$	$\bar{2}$		—		$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\overline{14}$
4	1	0	$\bar{2}$	7	10	$\bar{2}$	$\bar{3}$	2		—			—	
4	1	1	0	1	1	$\bar{4}$	$\overline{11}$	5	$\bar{8}$	$\bar{7}$	$\bar{7}$		—	
4	2	1	2	8	11	$\bar{2}$	$\bar{4}$	1	$\overline{10}$	$\bar{8}$	$\bar{5}$	$\bar{2}$	4	$\overline{13}$
4	3	0	2	5	14	$\overline{10}$	$\overline{11}$	2		—			—	
4	3	1	4	7	13	$\bar{8}$	$\overline{13}$	1	$\bar{4}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	0	1	$\bar{5}$
4	3	2	2	3	4	$\bar{2}$	$\bar{5}$	0	$\overline{14}$	$\bar{7}$	$\bar{4}$	$\bar{2}$	1	$\overline{16}$
4	3	3	8	11	11	$\bar{4}$	$\overline{17}$	$\bar{1}$	$\overline{16}$	$\bar{5}$	$\bar{5}$		—	
4	4	1	2	2	5	$\overline{10}$	$\overline{14}$	$\bar{1}$		—		2	2	$\overline{17}$
4	4	3	10	10	13	$\bar{2}$	$\bar{6}$	$\bar{1}$		—		$\bar{2}$	$\bar{2}$	$\overline{19}$

7.5.2 不相重衍射图

一般来说，合成衍射图以不完全相重者为多。由于电子被晶体的散射强烈，二次衍射效应显著，所以不相重衍射图经常出现由二次衍射斑点与两相衍射斑点一起排列成整齐的网

的孪晶的[$u'v'w'$]及六角密堆
上倒易阵点不完全相重的情况

六角密堆相 $u'v'w'$（略去公共系数）			
(1 1 1)	(1 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 1 1)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)
4 $\bar{4}$ 3	—	—	—
4 2 3	0 1 0	—	—
0 0 1	$\bar{8}$ 8 3	—	—
4 0 3	4 20 3	—	—
1 $\bar{1}$ 3	$\bar{2}$ 8 3	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	—
8 4 15	$\bar{8}$ 20 3	—	4 8 $\bar{3}$
4 $\bar{1}$ 3	4 14 3	—	—
8 $\bar{8}$ 15	0 8 3	$\bar{16}$ $\bar{32}$ $\bar{3}$	—
20 4 15	4 32 3	—	—
2 0 3	$\bar{2}$ 14 3	$\bar{1}$ $\bar{3}$ 0	5 7 3
4 $\bar{4}$ 21	$\bar{4}$ 8 3	$\bar{20}$ $\bar{40}$ 3	—
16 8 21	$\bar{8}$ 32 3	—	16 32 $\bar{15}$
2 1 6	$\bar{8}$ 14 3	—	5 10 $\bar{3}$
20 $\bar{8}$ 15	4 12 3	—	—
2 $\bar{2}$ 3	$\bar{1}$ 8 3	$\bar{10}$ $\bar{20}$ $\bar{3}$	—
16 $\bar{4}$ 21	0 4 1	$\bar{16}$ $\bar{44}$ $\bar{3}$	28 32 $\bar{15}$
28 8 21	4 44 3	—	—
5 1 6	$\bar{2}$ 20 3	$\bar{1}$ $\bar{4}$ 0	4 6 $\bar{3}$
4 0 9	$\bar{4}$ 12 3	$\bar{20}$ $\bar{52}$ 3	28 44 $\bar{15}$
2 $\bar{2}$ 15	$\bar{5}$ 8 3	$\bar{14}$ $\bar{28}$ 3	—
8 4 9	$\bar{8}$ 44 3	—	20 40 $\bar{21}$
8 4 33	$\bar{8}$ 12 3	—	28 56 $\bar{15}$

格，如图 6.11 所示。在衍射的倒易空间中，二次衍射斑点显示出基体与第二相的倒易矢量合成而得的亚点阵。我们称它为基体与第二相的倒易点阵的最大亚点阵。可以证明[24]，这个亚点阵是正空间中基体与第二相的重合点阵的倒易点阵。我们以面心立方孪晶为例作一说明。

图7.10中的双线网格是面心立方晶体及其孪晶在正空间的重合点阵，其基矢为 $a_1' = \frac{1}{2}[01\bar{1}]$，$a_2' = \frac{1}{2}[\bar{1}01]$，$a_3' = [111]$. 相应的倒易点阵基矢为 $a_1'^* = \frac{2}{3}[\bar{1}2\bar{1}]^*$，$a_2'^* = \frac{2}{3}[\bar{2}11]^*$，$a_3'^* = \frac{1}{3}[111]^*$. 根据倒易基矢变换式

$$\begin{bmatrix} a_1'^* \\ a_2'^* \\ a_3'^* \end{bmatrix} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{2} & 4 & \bar{2} \\ \bar{4} & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{bmatrix}$$

中的变换矩阵可将这个倒易空间中的倒易面 $(110)^*$（用 $a_1'^*, a_2'^*, a_3'^*$ 坐标系表示）上全部倒易点绘于图6.5中，此时可看出它们都处在二次衍射斑点的位置，如 $a_3'^* = \frac{1}{3}[111]^*$ 是由 $[002]^* + [\bar{1}\bar{1}1]^*$ 合成，$(a_2'^* - a_1'^*) = \frac{1}{3}[\bar{2}\bar{2}4]^*$ 是由 $[\bar{1}\bar{1}3]^* + [\bar{1}\bar{1}1]^*$ 合成……等等. 因此合成的电子衍射图不仅在相重衍射图上显示出倒空间中重合点阵的二维截面，而且在不相重衍射图上也会显示出正空间重合点阵的二维倒易截面.

7.6 择优取向

晶体在生长过程中，有些晶体方向常与热流、电流或应力方向保持一定的取向关系. 多晶体的这种有规则排列的现象称为择优取向或织构，金属的织构尤其引人注意. 一则因为它有时是难以避免的，无论在凝固过程中还是在冷加工形变以及随后的再结晶过程中，都可能出现择优取向. 二则织构有重要的工业意义，双取向硅钢片的电磁性能远较一般硅钢片为优，定向结晶的高温合金也有较好的高温强度；另一方面，有织构的钢板在机械性能和加工性能方面都显示各向异

性，有时在生产中出现裂纹。因此，过去曾使用X射线对金属的织构进行了大量的研究工作，用X射线织构衍射仪测量织构的技术已经发展到相当完善的地步。如配有小型电子计算机和笔绘仪，还可以使极图的测定工作自动化。但是，这种方法只能对已经形成的织构进行统计性的测量，不能对其形成过程及细节进行观察和分析。而在电镜中则可以一方面观察再结晶过程，一方面用选区衍射测定其取向关系。自从金属薄膜技术得到推广后，织构的研究也是它的一个重要应用方面。

根据多晶体的不同择优取向，金属的织构基本可以分为两类，即轴向对称织构(纤维织构)与非轴向复式织构：

(1) 轴向对称织构：金属中一低指数晶体方向$\langle uvw\rangle$与织构轴平行或作对称分布，而其它方向不受任何限制。这种轴向织构一般采用与织构轴平行的方向指数$\langle uvw\rangle$表示之。这就是通常所谓的纤维织构，或称丝织构。金属的冷拔丝、棒、管显示不同程度的纤维织构。

(2) 复式织构。当受较复杂的应力状态时，金属沿不同方向产生不均匀变形，这就形成非轴向对称的复式织构。在复式织构中最重要的是轧制织构，金属在轧板过程中产生的变形是沿轧制方向伸长，厚度减薄，而宽度基本不变。因此在轧制板材料中织构的表示方法是$(hkl)[uvw]$，(hkl)是与轧面平行的平面指数，$[uvw]$是与轧制方向平行的方向指数。这种织构也称为面织构或板织构。

下面主要讨论有织构的多晶电子衍射图的标定。

7.6.1 纤维织构的衍射图

纤维织构的特点是有一个纤维轴，多晶体中的大多数晶粒都有同一个低指数晶体方向与此平行，而在其他方向都是

无规排列. 我们可把这些共有一个[uvw]方向的多晶体看成是一个单晶体绕[uvw]轴旋转 360°, 这个单晶体的每一个倒易阵点也绕这个轴旋转成一个圆.因此,有纤维织构的多晶体的合成倒易点阵就相当于以[uvw]为中心的一系列同心圆. 具有[uvw]取向的单晶体的 hkl 倒易阵点, 根据 $hu+kv+lw=N$,分布在$N=0,\pm1,\pm2,\cdots$的不同层上. 在有[uvw]织构的多晶体中, 由这些 hkl 倒易阵点扩展成的同心圆也随之分布在相应的层上(图 7.11). 这是讨论纤维织构衍射图的出发点. 下面以体心立方金属为例说明电子束沿不同方向入射的情况.

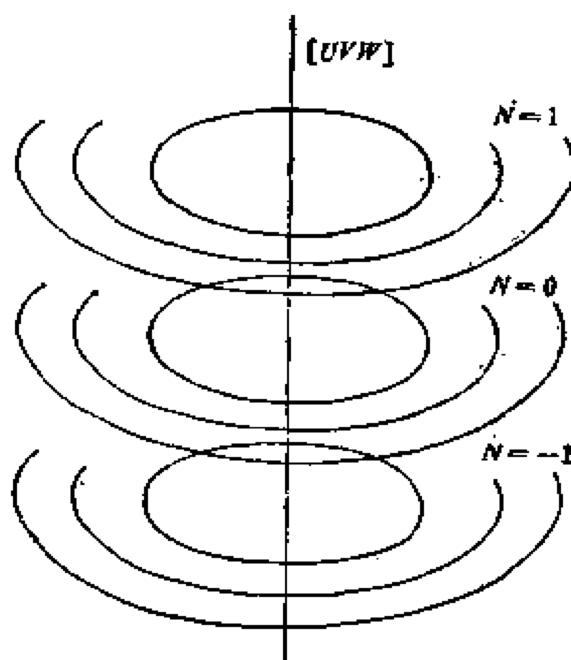


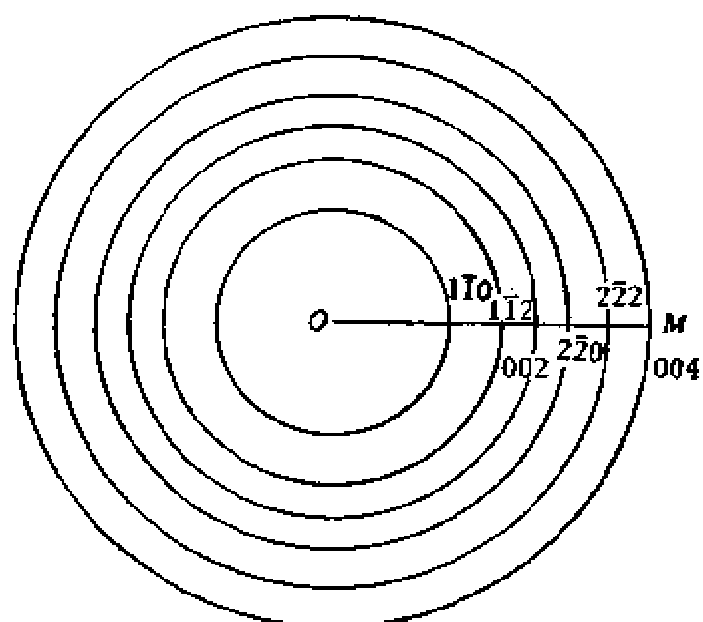
图 7.11 倒易阵点绕纤维轴[uvw]旋转成同心圆环的示意图

首先讨论电子束沿纤维轴[110]入射的情况,反射球面与通过原点的$N=0$ 倒易面相截,因此衍射图由$N=0$ 面上的一系列的同心圆组成(图 7.12 a). 这很象完全无规的多晶体的衍射图, 但仔细分析就会发现不是所有体心立方晶体的衍射环都出现, 如其中无 130, 123 等衍射环. 这是因为除了要满

足体心立方点阵的 $h+k+l=2n$ 这一条件外，还要满足晶带定律 $hu+kv+lw=0$ 的条件. 在[uvw]=[110]时，这个条件是 $h+k=0$, 110, 200, 211, 220, 222 等衍射环之所以能出现，是因为这些 hkl 指数族中有 $1\bar{1}0$, 002, $1\bar{1}2$, $2\bar{2}0$, $2\bar{2}2$ 等能满足 $h+k=0$ 的条件. 层状晶体(如粘土、石墨等)的层与层间取向混乱而电子束垂直入射就属于这种情况.

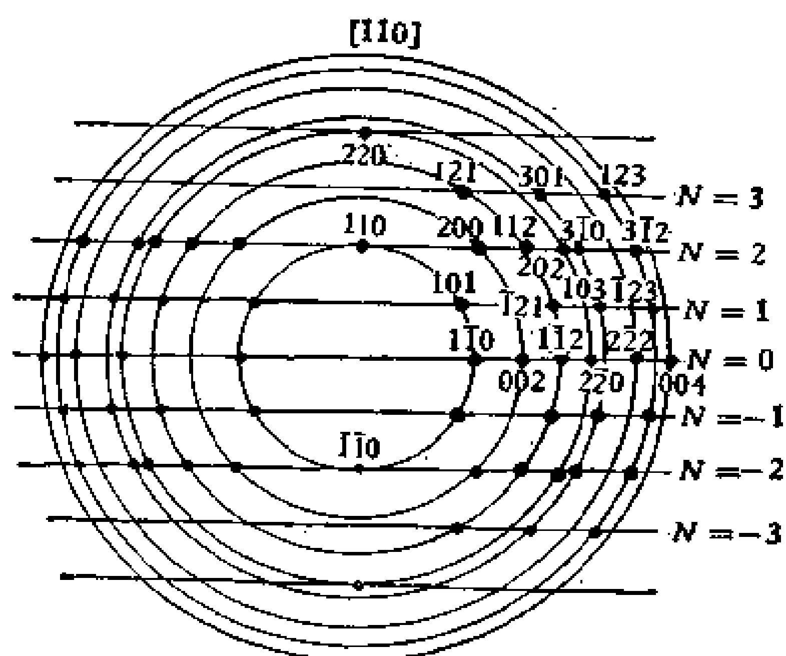
其次讨论电子束与纤维轴正交的情况，反射球面通过[uvw]与这些同心圆相截于一点(在[uvw]上)或两点，由于这些同心圆排列在不同层上，所以衍射斑点也排列在 $N=0$, ±1, ±2, $\cdots$ 的不同层线上(图 7.12 b). 这与X射线晶体结构分析中的旋转单晶衍射图中斑点分布在层线上类似，不过在这里同一指数族的衍射斑点还应坐落在距中心等距的圆上. 换句话说，衍射斑点的指数 hkl 应满足这两个条件，由此不难标定所有衍射斑点的指数. 这种层线衍射图在纤维织构工作中是常见的，因为金属丝试样一般是平放在电镜的试样台上，电子束与纤维轴正好正交.

最后讨论电子束与纤维轴成一角度的斜向入射的情况，这犹有如在图 7.12 a 中保持电子束在图面法线方向不动，而晶体绕倾斜轴 OM 转动一个角度，例如 30°. 在 OM 方向，反射球仍与 $N=0$ 层上的圆环相截，但圆环破裂成一系列圆弧，随着转动的角度变大，圆弧越来越短. 在与 OM 正交的方向，反射球面与图面成 30°角，因此 $N=0$ 层上的圆环首先在这个方向消失，逐渐向两侧扩展，同时 $N=\pm1$, ±2, $\cdots$ 层上的圆环也首先在这个方向以单个弧出现，进一步转动就会使它分裂成两个弧，向相反的方向转动. 因此，除了原来在 $N=0$ 层上的衍射环变成短弧外，还会出现一些新的 $N\neq0$ 的圆弧，如 130, 123 等. 所有圆弧都排列在不同层线上，除在 OM 正交的方向的较长圆弧外，其它的圆弧都与图 7.12 b 中的衍射斑



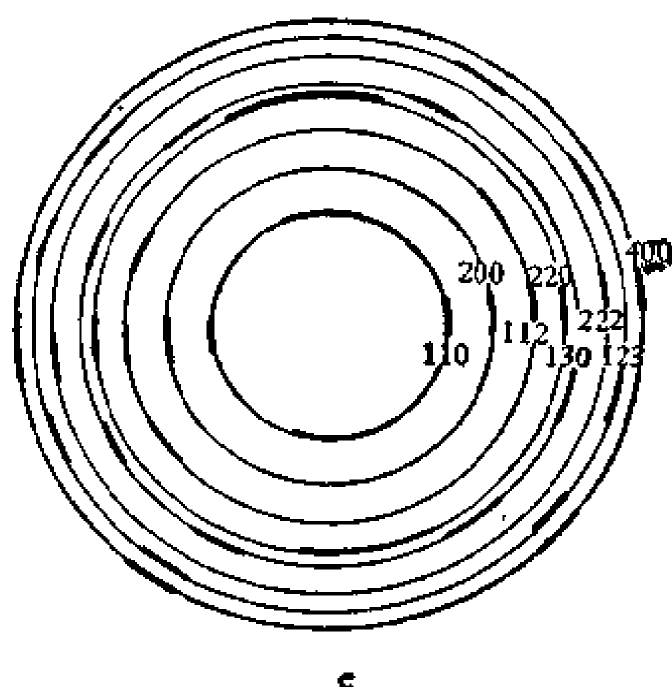
O
$1\bar{1}0$
$1\bar{1}2$
$2\bar{2}2$
M
002
$2\bar{2}0$
004

a



$[\bar{1}10]$
220
$\bar{1}21$
301
$\bar{1}23$
N = 3
110
200
$\bar{1}12$
$3\bar{1}0$
$3\bar{1}2$
N = 2
202
101
103
$\bar{1}21$
$\bar{1}23$
N = 1
$1\bar{1}0$
$1\bar{1}2$
$2\bar{2}2$
N = 0
002
$2\bar{2}0$
004
N = −1
$\bar{1}\bar{1}0$
N = −2
N = −3

b



c

图 7.12　典型的纤维织构衍射图，体心立方点阵，〔110〕纤维轴
a．电子束平行于纤维轴；
b．电子束与纤维轴正交；
c．电子束与纤维轴交于30°

点一一对应．

上面讨论的是比较理想的情况，即几乎所有晶粒都有一个〔110〕方向严格与纤维轴平行，因此会出现象旋转单晶那样的斑点衍射图(图 7.12 c)．如纤维取向稍有松弛，则每个衍射斑点将扩展成为一段圆弧，离中心越远，这种现象越明显．而上述的斜向入射产生的圆弧，在 OM 方向基本上有相同的展宽现象，由此可以区别这两种不同情况．

7.6.2　轧制织构的衍射图

在理想的轧制织构中，多晶体中各晶粒有一个共同的平行平面，并有一个共同的平行方向．如果轧制织构的这两个

要素都是严格遵守的话，那么这种织构的电子衍射图将同单晶的电子衍射没有什么区别．但是，这是理想情况，实际上这两个条件都有一定程度的松弛，从而这种织构的电子衍射图要比单晶的衍射图复杂，这表现在斑点不只一套，并且展宽成弧．

Nb-Ti 合金具有体心立方点阵，而体心立方金属的轧制织构是{100}⟨110⟩．图 7.13 是其轧材(带)薄膜的电子衍射斑点分布图，电子束入射方向与轧制平面正交．乍一看来，这个衍射图与图 7.12 有相似之处．除强度分布不同外，两者中衍射斑点的位置不少相重．但是由于在图 7.13 的水平线上没有 002 衍射斑，从而排除了纤维织构的可能性．另一方面，这一衍射图中的强衍射斑点呈正方格分布，属于[001]晶带衍射图．有一些弱衍射也呈正方格分布，但与强衍射构成的正方格有一平移．按 5.2 节高阶劳厄带的分析，体心立方晶体[001]高阶劳厄带中的衍射斑应在零层倒易面上正方格的中心，而图 7.13 中的情况与之不符．因此下面从{100}⟨110⟩轧制织构出发进行分析．

图7.13中的[001]晶带衍射斑点很明显，标定如图所示，其中有两个⟨110⟩方向，即[110]及[1$\bar{1}$0]，选后者为织构方向．以透射斑为圆心，以各个衍射斑到中心的距离为半径作圆，所有衍射斑无例外地都坐落在相应的圆环上，按此不难得出各个衍射斑的指数．除[001]晶带的衍射图外，其余的衍射斑点由近至远，分别属于以[110]为轴的[111]，[112]，[113]，[115]，[117]等晶带的衍射图，分别绘在图 7.13 中．这与 7.2.2 节中讨论的转动晶体得到一系列晶带的衍射图的情况类似，说明[1$\bar{1}$0]织构方向是比较严格的，但(001)织构平面松弛，从而有可能产生这些晶带的电子衍射图的叠加现象．这与 7.5.1 节中讨论的纤维织构有一定相似之处，但是一则[001]晶带的

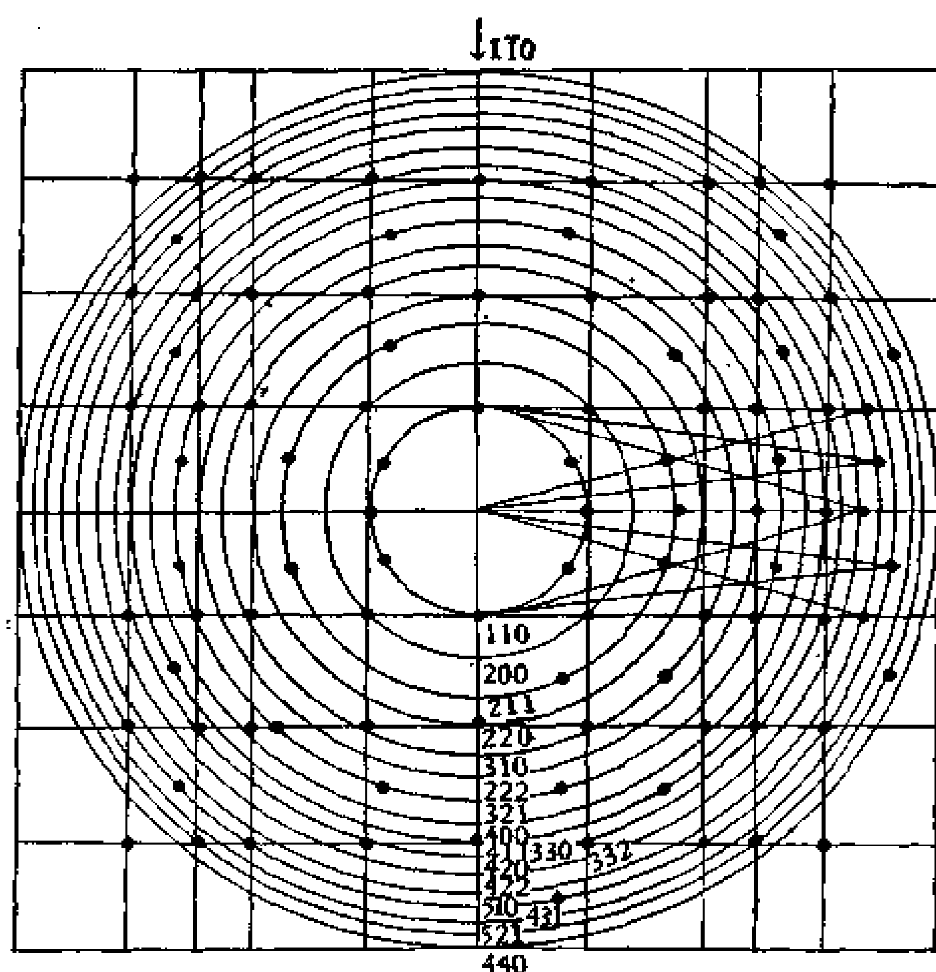
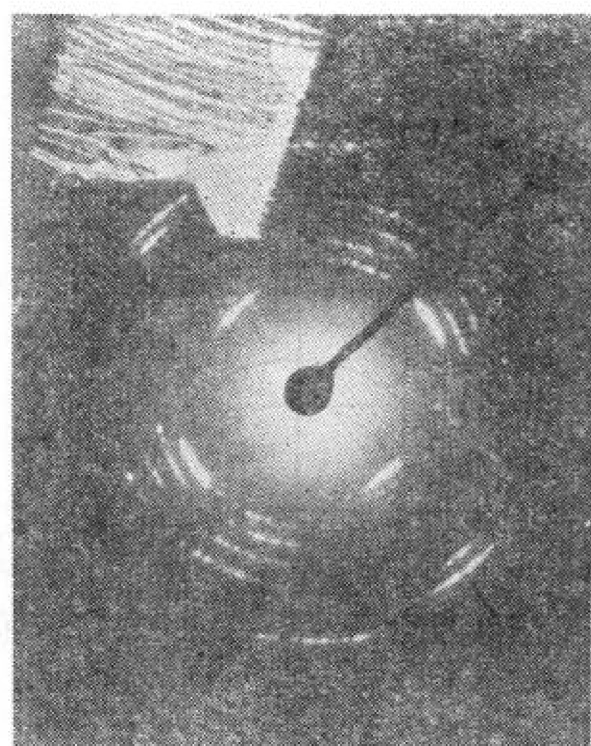


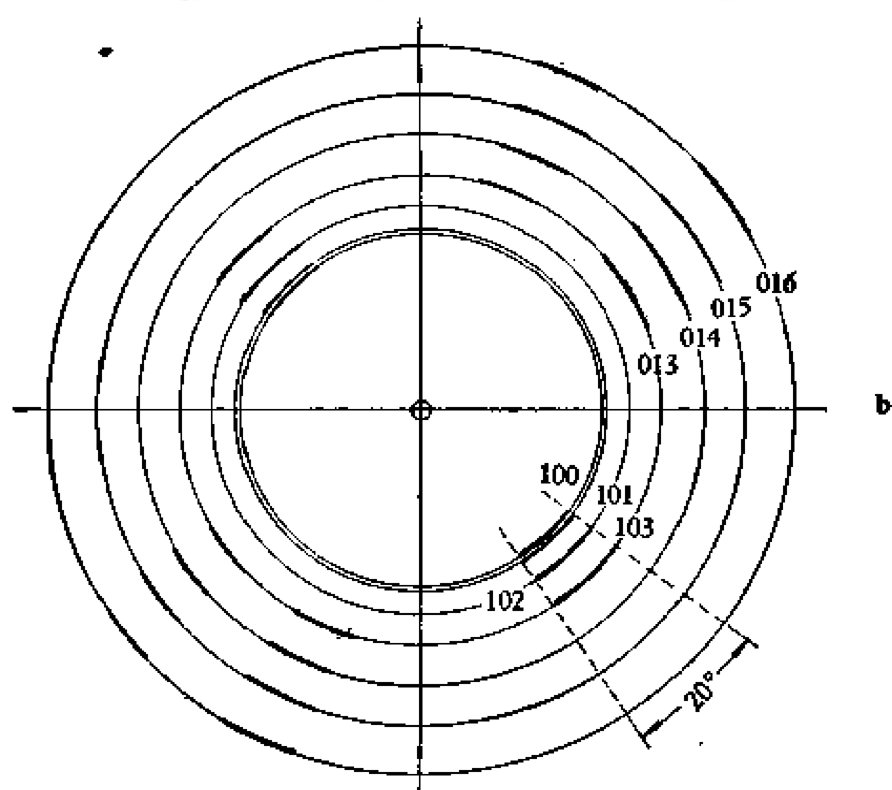
图 7.13 Nb-Ti 合金轧材(带)的电子衍射图，电子束垂直于轧面

衍射斑点很强，说明有较多晶粒有这种轧制织构，二则〔001〕织构平面的松弛有一定的角度范围，还不是相对于〔1$\bar{1}$0〕方向呈完全无规分布，因此它还属于轧制织构。从〔001〕取向经〔117〕,〔115〕等到〔111〕取向间的夹角是 54°44′。如 7.2.2 节所述，低指数晶带电子衍射图出现的角度范围较大，有时达一、二十度，这是金属薄膜中常见的现象，因此〔111〕晶带衍射斑点的出现并不一定意味着偏离〔001〕的角度大于 50°，而很可能是 30°—40° 左右。

织构面和织构方向同时都有较大松弛的情况也是常见的，图 7.14 a 就是这样一种织构的电子衍射图。这是含钛的



a



b

图 7.14　Ti(S,C)薄膜在钢的断口上破裂分布〔a 中左上角〕的类织构衍射图(a)及其标定(b)

铁基合金的晶间断口上萃取下来的 Ti_2SC 衍射图，接近透射斑的四个强衍射 100，$\bar{1}00$，013，$0\bar{1}\bar{3}$ 属于[$0\bar{3}1$]晶带衍射图。由于衍射斑点扩展成圆弧，并且距中心越远展宽得越大，从而可以认为这些 Ti_2SC 晶粒不是共有一个[100]方向，而是绕电子束方向即[$0\bar{3}1$]为轴有±10°的松弛，如图 7.14 b 所示。此外，除了100 衍射圆弧外，还有 101，102，103 等圆弧，除了013 衍射圆弧外，还有 014，015，016 等圆弧，说明($0\bar{3}1$)*面也不是这些 Ti_2SC 晶粒共有的平面，而有大约 20°([013]*与[016]*间的夹角)的松弛。应当指出，Ti_2SC 具有的复式织构并不是轧制的结果，而是一个 Ti_2SC 薄片单晶在萃取过程中破碎的结果，但是它的电子衍射图却与一般的轧制织构相似。

参 考 文 献

[1] S. L. Sass, B. Boric: *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972), 236.
[2] D. F. Lupton, D. H. Warrington: *Metallography*, 5 (1972), 325.
[3] D. F. Lupton, D. H. Warrington: *Acta Met.*, **20** (1972), 1325.
[4] C. Laird, E. Eichen: *J. Appl. Phys.*, **37** (1966), 2225.
[5] W. Pitsch: *J. Inst. Metals*, **87** (1959), 445.
[6] Z. Nishiyama, K. Shimizu, K. Sagino: *Acta Met.*, **9** (1961), 620.
[7] J. S. Smaill: Metallurgical Stereographic Projections (1972).
[8] K. W. Andrews et al.: Interpretation of Electron Diffraction Patterns (1968).
[9] D. H. Jack: *Mater. Scien. Eng.*, **13** (1974), 19.
[10] M. A. Jaswon, J. A. Wheeler: *Acta Cryst.*, **1** (1948), 216.
[11] Ю. А. Багаяцкий: Докл. АН СССР, **73** (1950), 1161.
[12] K. W. Andrews: *Acta Met.*, **11** (1963), 939.
[13] A. W. Sleeswyk: *Phil. Mag.*, **13** (1966), 1223.
[14] G. H. Olsen, W. A. Jesser: *Mater. Scien. Eng.*, **5** (1969/1970), 135.
[15] 金属研究所电镜实验室：金属学报，12 (1976)，198.
[16] Л. М. Утевский: Дифракционная Электроная Микроскопия в Металловедении (1973).
[17] C. J. Calbick, R. B. Marcus: *Acta Cryst.*, **23** (1967), 12.
[18] 邹本三，叶恒强，吴玉琨，郭可信：物理学报，**28** (1979)，297.
[19] 陈乾惕：金属学报，**14** (1978)，430.
[20] H. J. Kestenbach, *Metallography*, 10 (1977), 189.
[21] 郭可信：物理学报 27 (1978)，547.
[22] 叶恒强：物理学报 28 (1979)，78.
[23] 杨奇斌：物理学报 29(1980)，1517，1526.
[24] H. Grimmer: *Scripta Met.* **8** (1974), 1221.

第八章　菊池衍射图

8.1 引　　言

菊池线是菊池(Kikuchi)于1928年在厚而完整的晶体中发现的电子衍射现象[1]，后来还继续观察到菊池包线和菊池带，统称为菊池电子衍射或菊池衍射。菊池线是非弹性散射电子（前进方向改变，同时损失一部分能量）的布喇格衍射。由此可见，菊池线的产生既牵涉到电子的非弹性散射，又牵涉到电子的弹性散射，它的强度需要用动力学衍射理论计算，这是当前一个比较活跃的理论研究课题。但是，如果不考虑衍射强度，菊池衍射的几何还是比较简单的。由于非弹性散射引起的特征能量损失一般只有几十电子伏，这与高能电子的能量(几万电子伏)相比是一个小量，因此电子的波长可以认为基本不变。换句话说，菊池衍射与斑点衍射图都满足同一布喇格公式 $2d\sin\theta=\lambda$，因此它们的几何关系有许多相似的地方，所不同的就是后者的入射电子束有固定的方向，而菊池衍射犹有如点发射源产生的衍射。从这种对比出发，就比较容易理解菊池衍射的几何特征(8.2节)。

菊池衍射的一个明显特点是，hkl 线对的中线有如是 (hkl) 面与荧光屏或照像底板的截线，因此能直观地反映 (hkl) 面的取向，并且随着 (hkl) 面转动而移动。菊池衍射的另一特点是，它的位置对晶体取向非常敏感，用它来测量晶体取向的精确度可达0.1°或甚至更高，从而成为精确测定晶体取向的常用方法(8.3节)。不但可以用菊池线测量小角度晶

界的取向差，还可以用它来研究双晶的取向关系(8.4节).

菊池图是由许多不同取向的菊池衍射图拼凑而成的，将试验得到的菊池线对与它对比可以直接找出晶体的取向，无须进行计算，因此可以在观察电子显微像的同时，进行晶体几何分析. 这显然是很有用的，8.5节讨论菊池图的绘制和应用.

菊池衍射除了在精确测定晶体取向方面得到广泛的应用外，在确定晶体的对称性及完整性，以及电子波长和电子束加速电压的标定方面，也还有其特点，可以加以利用(8.6节).

8.2 菊池线的几何特征[2]

对于厚而完整的单晶体，电子衍射图中往往包含有亮、暗的平行线对，亮线通过衍射斑点或在其附近，暗线通过透射斑点或在其附近(图8.1). 如果晶体足够厚，衍射斑点甚至完全消失，只剩下大量的亮暗线对，这种线对是菊池首先发现并给出定性的解释，一般称之为菊池线或菊池衍射.

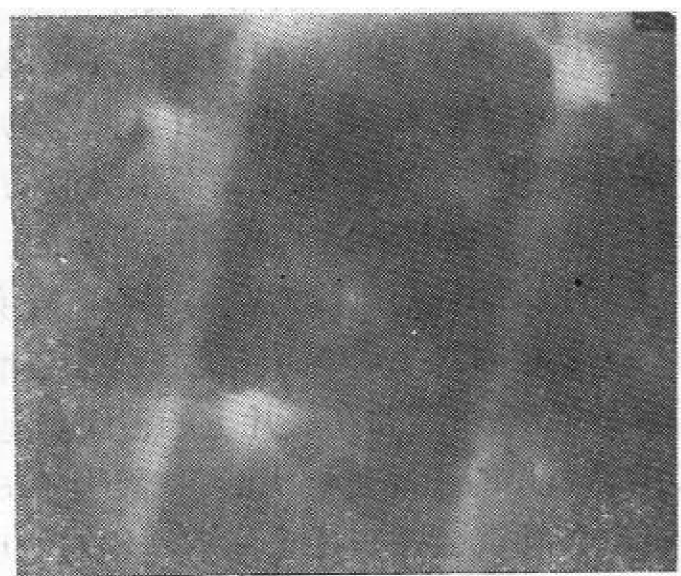


图 8.1 Ni-Cr-W 合金膜的菊池图

菊池线是由经过非弹性散射失去很小的一些能量的电子随后又受到弹性散射产生的. 设在图 8.2a 中电子束射入晶体，在 P 点受到非弹性散射，P 点变为球形子波的波源. 非弹性散射电子几率的角分布在透射方向上是极大的，且散射几率随散射角的增加单调地减少. 如果以方向矢的长度示意几率，则从 P 点发出散射波的几率分布有如一液滴状. 这种非弹性散射构成了衍射图的背底强度，如图 8.2c 中实线所示. 从 P 点射出的射线，在某些方向与 (hkl) 平面相交于布喇格衍射角，从而使背底强度产生局部变化. 强度较大的 PQ 射线衍射到 QQ' 方向，在底片的强度剖面上，R' 处的背底下降较大，Q' 处的背底增强较多. 同时，强度较小的 PR 射线衍射到 RR' 方向，相应 Q' 处的背底下降较小，R' 处背底增强不多. 总起来看，背底的强度沿着 PR 方向增加，沿着 PQ 方向减少，如图 8.2c 中强度剖面中 Q'，R' 位置处的实线所示. 考虑到各处的非弹性散射电子相对于 (hkl) 面族所产生的所有可能的衍射方向后，获得与失去电子的所有可能的方向就构成两个具有 $90°-\theta$ 半顶角的射线锥（图 8.2b），这些射线锥和距离晶体较远而又垂直于入射束的底片相截于两支抛物线. 由于 θ 值很小，这两支抛物线很接近于直线，这就是一对菊池线. 背底增强的线称为"增强线"，背底减弱的称为"减弱线". 考虑到晶体中其他平面族也可能产生类似的线对，这种机构形成的亮暗线对复杂排列就构成菊池衍射图.

从图 8.2b 可以看出，菊池线对是与产生衍射的平面 (hkl) 密切联系在一起的. (hkl) 面就是减弱锥与增强锥的轴线上的中垂面，(hkl) 平面延长在底片上的截线就是菊池线对的中线. 当试样到底片的距离足够大时（一般大于 500 毫米），(hkl) 平面的略微转动就会使底片上的菊池线对有明显的位移，因此我们可以从菊池线对的相对位置准确地计算出晶体

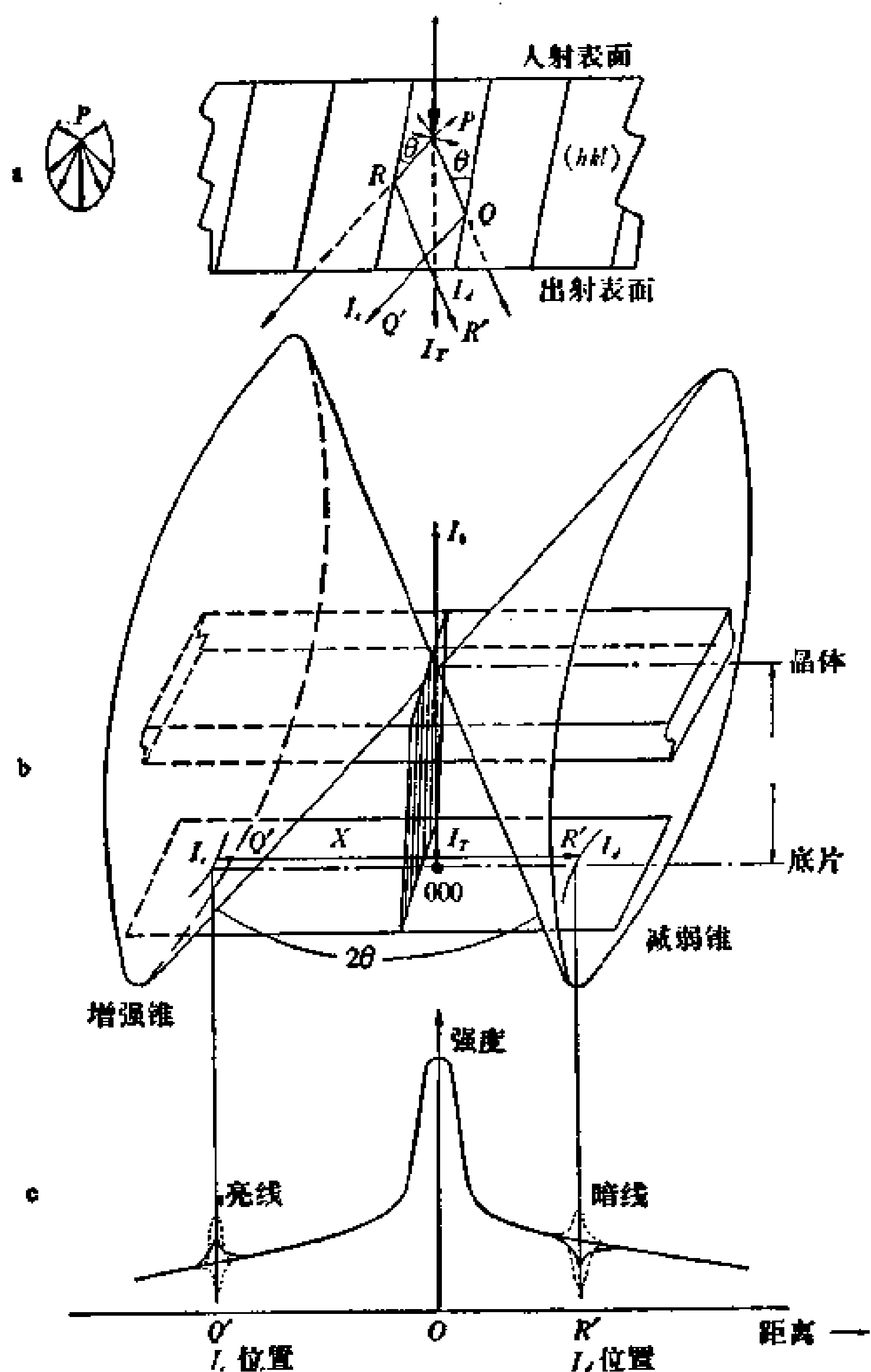
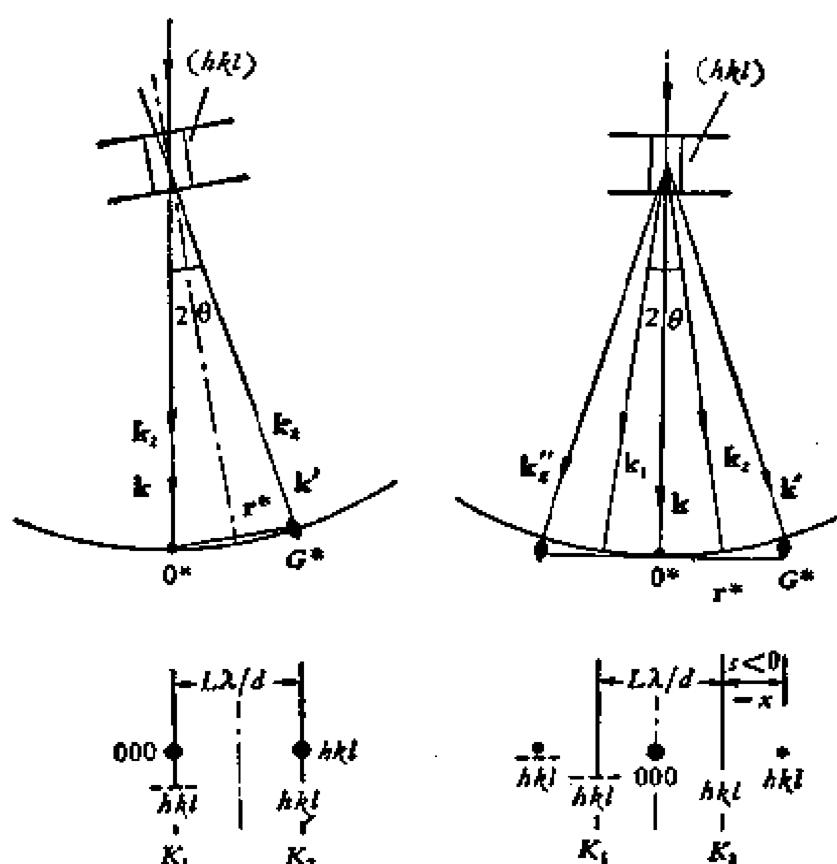


图 8.2 菊池线产生示意图

a. 由非弹性散射电子产生菊池线的机构；b. 菊池线产生的几何构图；c. 菊池线产生的强度剖面

的取向. 而斑点电子衍射图则不然，由于薄晶的倒易阵点拉长成有一定长度的倒易杆，当晶体在一定角度范围内转动时，这个倒易杆一直与反射球面相截，衍射斑点不但始终出现，位置的移动也不明显. 因此，用斑点电子衍射图计算晶体取向误差有时不小于 3—5°，与菊池线图定取向的误差 0.1° 相比就大多了. 菊池线图在晶体取向研究中的另外一个明显优点是，它能直观地告诉我们(hkl)平面的位置及转动方向，从而有助于迅速而准确地把晶体转到需要的取向.

菊池线的位置由晶体取向决定，而 hkl 菊池线对与 hkl 衍射斑点的相对位置直接反映晶体的准确取向，下述两种特殊情况能说明菊池线的几何特征. 一种情况是晶体严格处于布喇格衍射位置，如图8.3 a 所示. 入射电子束 $\mathbf{k}_0$ 和衍射电子束 $\mathbf{k}'$ 与 (hkl) 面的法线间的夹角都是 $90°-\theta$，而这也正是菊池衍射圆锥的半顶角，因此 hkl 菊池线正好通过 hkl 强衍射斑点，而 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 菊池线通过中心的透射斑点(指数是 000). 不过，在这种双光束情况下，由于动力衍射效应，菊池衍射的线的特征不明显，而在这两个强衍射斑点之间出现一个菊池带，这个暗带的两个亮边就相当于上述的菊池线位置(见图 8.8 a). 另一种特殊情况是晶体处于对称位置，如图 8.3 b 所示，(hkl) 面与入射电子束平行，它的法线与电子束正交，因此两个菊池衍射圆锥对称分布，从而菊池线对称地出现在中心透射斑点两侧，分别在 hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射斑点的一半距离处，而菊池线对的中线(即(hkl) 面与荧光屏的截线) 正好通过中心透射斑点. 在这种情况下，晶体偏离布喇格衍射位置，hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 倒易阵点都落在反射球外不远处，但由于有倒易杆拉长的衍射效应，也会产生中等强度的 hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射. 前一种情况(双光束位置)适用于晶体的电子显微像的衍衬分析，后一种情况(对称位置)适用于晶体的几何与结构分析.



a. 双光束衍射位置　　　　b. 对称衍射位置

图 8.3　菊池线 K_1，K_2 与衍射斑点的相对位置

从上述两种菊池线与衍射斑点的配置，可以看出菊池线的几何特征：

(1) hkl 菊池线对与中心斑点到 hkl 衍射斑点的连线正交，而菊池线对的间距与两个斑点间的距离相等，也可以用 $Rd=L\lambda$ 计算，这里 R 表示菊池线对的间距。这种类似关系对标定菊池线的指数很为有利，详见下节。在菊池线与衍射斑点都出现的情况下，首先标定衍射斑点的指数，相应的菊池线对应有相同的间距，而又与此衍射斑点到中心的连线正交。此外，在一般情况下，增强线应在衍射斑点附近，减弱线在中心斑点附近。当晶体较厚而只有菊池线出现的情况下，可根据菊池线对的间距从 $Rd=L\lambda$ 计算出面间距 d，找出可

能的点阵平面族指数，标定方法一如斑点衍射图的标定。

(2) 当晶体取向改变不大时，衍射斑点基本不移动，但强度会有所变化，并有可能出现一些新的衍射斑点，同时有一些原有的斑点消失。但是，菊池线就好象与晶体固定在一起发生明显的移动，如图 8.4 所示。当晶体绕与电子束正交的轴旋转一个小角度 α，菊池线就会移动 $L\alpha$。如果衍射照像的等效长度 L 为 500 毫米，当 $\alpha=1°$，菊池线的移动是 8.5 毫米。因此，用菊池线测定晶体取向可以准确到 0.1°以内。

(3) 菊池线对的中线即 (hkl) 面与荧光屏的截线，两条中线的交点即两个对应的平面所属的晶带轴与荧光屏的截点，一般称之为菊池极。同一晶带的菊池线对的中线交于一点，这是菊池衍射的一个对称中心。在斑点衍射图中，只有晶带轴与电子束接近平行的晶带才能产生衍射。因此一般只有一两个晶带的衍射斑点出现在衍射图中。在菊池衍射图中，参予衍射的晶带无此限制，因此菊池线的数目多（特别是靠近入射斑点的减弱菊池线），菊池极也不止一个。与晶带轴对应的菊池极是确定晶体取向的主要根据，虽然一个菊池极就足以确定晶体取向，但准确度不高，如能找到两个或三个菊池极，就可以精确地测定晶体取向。

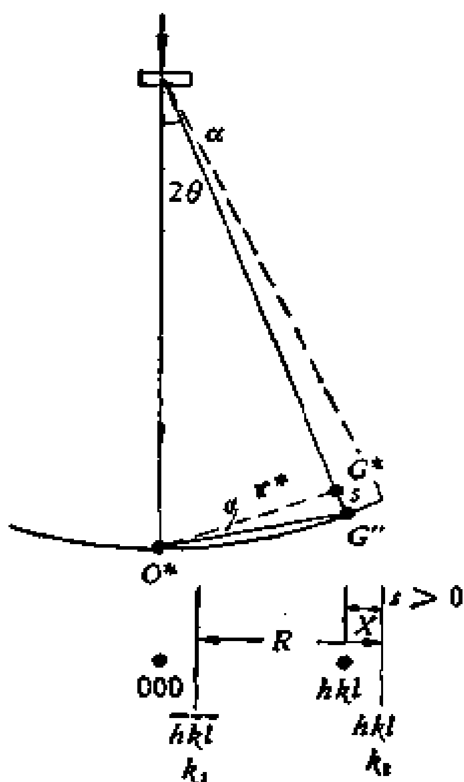


图 8.4 (hkl)面转动 α 角，衍射斑点基本不动，菊池线移动$x\simeq L\alpha$

(4) 当(hkl)面严格地处于布喇格衍射位置时，菊池线正

好通过 hkl 衍射斑点，而 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 菊池线正好通过中心斑点。这为在电子显微镜中转动晶体使(hkl)面满足双光束条件提供了方便而有用的判据。当晶体偏离布喇格衍射位置时，hkl 菊池线不再与 hkl 衍射斑点相重。定义倒易阵点落在反射球外，偏离参量 s 为负值，菊池线出现在 hkl 衍射斑点内侧(见图 8.3 b)；倒易阵点落在反射球内，s 为正值，hkl 菊池线出现在 hkl 衍射斑点外侧，如图 8.4 所示。显然

$$a \approx s/r^* \doteq x/L$$

或

$$s \approx x/(Ld) = xA/(Rd^2). \tag{8.1}$$

由此可见，从菊池线对的间距 R 及位移 x 可以计算出偏离布喇格衍射位置的参量 s。这在薄晶体的电子显微镜衍衬分析中是很有用的数据。

8.3 精确测定晶体取向

8.3.1 菊池衍射的指数标定

正确标定菊池线对的指数是用菊池线精确测定晶体取向的前提。对于已知晶体，一般不会有什么困难，因为菊池线对(一明一暗)的间距与 hkl 衍射斑点到中心的距离相等，并且有 $Rd=L\lambda$。换句话说，确定菊池线对的点阵平面族指数的步骤与衍射斑点的标定步骤基本相同。但是，由于菊池线的数目较多，又不都属于一个晶带，因此菊池衍射图看起来不如斑点衍射图那么简单整齐。细致观察则可以发现，这些纵横交错的菊池线对互相交割，构成一些对称中心。围绕每个对称中心分布的菊池线对属于一个晶带，对称中心就是晶带轴

与荧光屏或底板交截的菊池极(图 8.5). 我们在标定菊池线对的具体指数时,一则要使这些晶带轴有相近的指数,二则要满足菊池线对间的夹角关系,使计算值与试验观察结果相符.这两者实际上是一致的,可任选其一作为指数标定的条件.

图 8.5 a是镍合金薄膜的三对指数不高的菊池线对,给出三个菊池极,其中一个(A)不在原底板内,而是将菊池线对向外延长得出的. 从这三对菊池线的间距以及衍射常数 $L\lambda$,不难确定其中两对的指数属于 311 型及 422 型指数族,另外一对的指数可能属于 331 型,也可能属于 420 型,后二者的指数平方和只差 1. 这一对菊池线与另两对菊池线对的夹角是 19°及 58°,从附录A立方晶系平面夹角表中可以看出,只有 210 型平面才能与 311 型及 211 型平面间有 19.29°(7) 及 56.79°(3)的夹角关系,括号内的数字是两个平面指数乘积和 $h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2$ 的绝对值. 在确定菊池线对的具体指数时,从中心引垂线到这三对菊池线对的中线,以这三个垂线为准计算夹角及晶带轴指数(图 8.5 b). 第一对菊池线的具体指数可从 311 型指数族中任意指定,如 311. 从 422 型指数族中选择具体指数就要考虑这对菊池线与 311 的夹角应为 77°的限制. 从表中查出{311} 与 {211} 晶面间的夹角有 75.75°(2),与 311 满足指数乘积和为 2 的 211 型指数只有 $11\bar{2}$ 或 $1\bar{2}1$,相应的菊池线对的指数是 $22\bar{4}$ 或 $2\bar{4}2$. 这两种可能性属于立方晶系中的点群对称关系,在晶体学关系上是等效的,可任选其一. 在选定 311 及 $22\bar{4}$ 后,第三对菊池线的具体指数就无选择的余地,只有 $\bar{4}\bar{2}0$ 才与 311 交于 160.71°, 与 $22\bar{4}$ 交于 123.21°. 相应的三个晶带轴是$[1\bar{2}\bar{1}]$,$[2\bar{4}\bar{1}]$及$[3\bar{7}\bar{2}]$.

在第五章中曾指出,斑点衍射图的二次旋转对称带来所谓 180°不唯一性,菊池线中无此对称,因此也不存在这种不唯一性. 在有三个菊池极存在的情况下,菊池线的具体指数

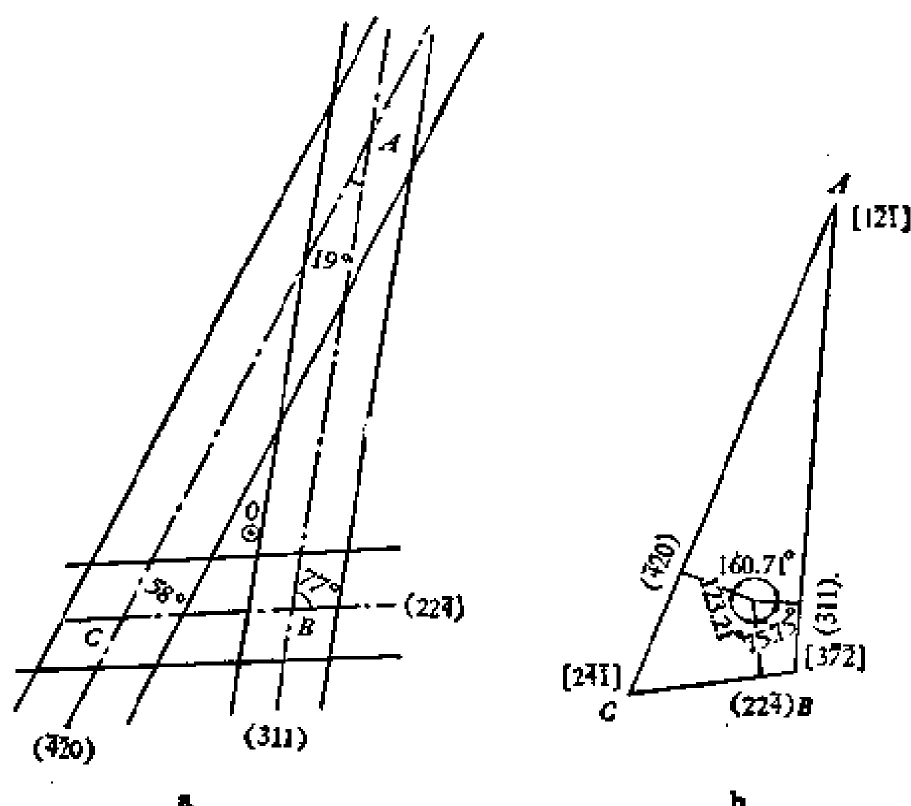


图 8.5 三对不属于一个晶带的菊池线的指数标定

还是比较容易确定的。如图 8.5 中的面指数全反号，即 $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{2}\bar{2}4$ 及 420，相应的晶带轴指数均不变，由于反射球面是向上凹的，所以 $r_1^* \cdot r_2 > 0$，其中 r_1^* 是平面的法线，r_2 是与 r_1^* 反方向的另一晶带衍射斑所属的晶带轴（见图 5.7）。在图 8.5 中，如 $r_1^* = [22\bar{4}]^*$，$r_2 = [1\bar{2}\bar{1}]$，$r_1^* \cdot r_2 > 0$，这是正确的解；如 $r_1^* = [\bar{2}\bar{2}4]^*$，则 $r_1^* \cdot r_2 < 0$，显然是不正确的。同理可排除 $\bar{3}\bar{1}\bar{1}$ 及 420 这两个面指数的可能性。

菊氏线的标定也可借助电子计算机进行，见[21]。

8.3.2 晶体相对于电子束的方向

在一些晶体学问题中，我们需要求出晶体相对于电子束的方向。在薄晶体的电子显微术中一般称为晶膜的法线方

向，这也就是电子束入射的反方向. 用菊池衍射可以精确地测定这个方向，简述如下。

1. 三菊池极法

电子衍射图中菊池线对往往不止两对，从而可以用三菊池极法精确地测定晶体取向，这也是用菊池线测定晶体取向比较广泛使用的方法。

如果能找到不属于一个晶带的三个点阵平面给出的菊池线对，在标定这三个线对的指数 $h_ik_il_i(i=1,2,3)$ 后，就能由此确定它们的中线交点所代表的晶带轴 $\mathbf{u}_i=[u_iv_iw_i]$，令电子束入射方向为$-\mathbf{r}$，而 $\mathbf{r}=[uvw]$，则

$$\mathbf{u}_i\cdot\mathbf{r}=u_ir\cos\widehat{\mathbf{u}_i\mathbf{r}},\qquad(i=1,2,3)\tag{8.2}$$

其中 $\mathbf{u}_i$ 即图 8.5 中 A,B,C 三个菊池极代表的晶带轴. 在图 8.5 中，$\widehat{\mathbf{u}_i\mathbf{r}}$ 分别是 $\widehat{OA}=OA/L,\widehat{OB}=OB/L,\widehat{OC}=OC/L$. 从(8.2)式的三个方程可以求解 $\mathbf{r}=[uvw]$，但在这之前还要先求出有效镜筒长度 L，方法有二：一是利用菊池线对作内标，从(hkl)面的衍射角 2θ 及相应的菊池线对的间距 R，根据 $2\theta=\mathrm{R}/L$ 求出 L；二是利用晶带轴$[u_iv_iw_i]$之间的夹角为内标，从计算出的夹角 $\widehat{AB}=AB/L,\widehat{BC}=BC/L$或$\widehat{CA}=CA/L$ 求出L。

下面以立方晶体为例，说明三菊池极法测定晶体取向的步骤，这个方法对其他晶系也适用. 在立方晶系这种简单情况下，(8.2)式可写为

$$\cos\widehat{\mathbf{u}_i\mathbf{r}}=\frac{u_iu+v_iv+w_iw}{\sqrt{u_i^2+v_i^2+w_i^2}\sqrt{u^2+v^2+w^2}}.$$

我们感兴趣的不是 u,v,w 的绝对值，而是其相对值，因此可令 $u^2+v^2+w^2=1$，u,v,w 是归一化的方向指数，上式进一步

简化为

$$\cos \widehat{\mathbf{u}_i \mathbf{r}} = \frac{u_i u + v_i v + w_i w}{\sqrt{u_i^2 + v_i^2 + w_i^2}}, \quad (i=1,2,3), \quad (8.3)$$

把图 8.5 中的三个晶带轴 $[u_i v_i w_i]$ 代入上式，$[uvw]$= [0.361,-0.890,-0.280]，此即晶体相对于电子束的方向。

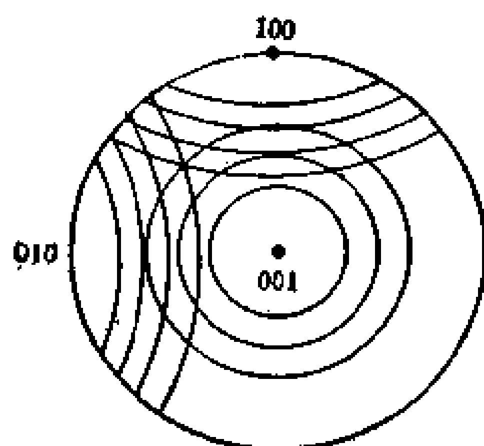
点阵方向的密勒指数一般是整数，但在一些晶体学问题（如马氏体相变）以及精确测定取向的工作中，这些整数的值很大，不如用归一化指数方便。它的优点是可以把立方晶系的方向指数直接画在极射赤面投影图中，或者直接从后者读出点阵方向或点阵平面的极的归一化指数。从(8.3)式可以看出，在立方晶系中，$[uvw]$与[100]，[010]及[001]间的方向余弦就是 u，v，w。为了能在极射赤面投影图中直接从 $[uvw]$得到晶体相对于[001]，[011]，[111]的取向，可以制备一种以方向余弦为变量的投影图(图8.6 b)。分别以[001]，[010]及[100]为极作纬度圆的极射赤面投影图，然后再换算成余弦值(图8.6a)，其中的 001—011—111 部分即图 8.6b。一旦 u，v，w 为已知，就可以从图 8.6 b 中找出它的位置。反之，从投影图中的位置可以直接读出$[uvw]$的归一化指数，如图 8.6 b 中 × 点的指数是 0.125，0.393，0.910。

利用极射赤面投影图求解的精度不高，尽管用菊池线测定晶体取向的准确度可达 0.1°，但在直径为 300 毫米的极射赤面投影图中，准确度也仅能达到0.5°。因此近来多用解析法求解，详见下文。这里仅给出归一化指数 uvw 与极射赤面投影的直角坐标 x，y(以 001 为中心)的关系[3]：

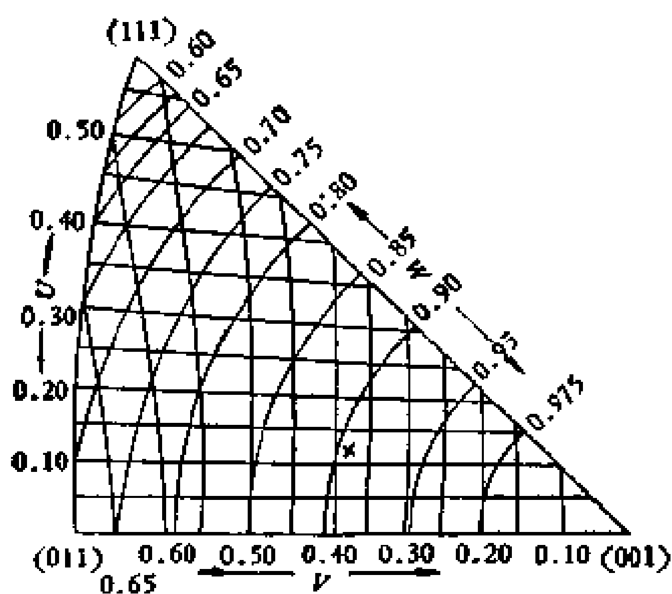
$$x = Ru/(1+w), \quad (8.4)$$

$$y = Rv/(1+w)$$

或



a 示意图



b 001—011—111 部分

图 8.6 立方晶系的极射赤面投影图(以方向余弦为度量单位)

$$u = 2Rx/(X^2+Y^2+R^2),$$

$$v = 2RY/(X^2+Y^2+R^2), \quad (8.5)$$

$$w = [R^2-(X^2+Y^2)]/(X^2+Y^2+R^2),$$

式中的R是极射赤面投影图的半径.

2. 三套菊池线—衍射斑点法

在有三个不属于一个晶带的衍射斑点与相应的菊池线对都出现的情况下，我们还可以利用 $h\ k\ l$ 菊池线偏离 $h\ k\ l$ 衍射斑点的距离 x 来确定晶体取向[4]．图 8.7 a 表示这种情况的反射球构图，图 8.7 b 是相应的菊池线对的分布．在严格满足布喇格衍射条件的情况，菊池线对分别通过中心斑点及 $h\ k\ l$ 衍射斑点；一般情况下则稍有偏离，用 x 表示菊池线移动的距离．如果将产生菊池衍射的点阵平面与底片上 $O''G''$ 的交截点记为 M，晶体方向 $\mathbf{r}$ 与倒易矢量 $\mathbf{r}^*$ 间的夹角 ψ 可由三角形 $OO''M$ 中得出

$$\cos\psi \doteq \frac{R/2+x}{L}$$

$$=\frac{\lambda}{2}\left(1+\frac{2x}{R}\right)r^* = \frac{\lambda}{2}\delta r^*,$$

其中

$$\delta = 1+\frac{2x}{R}.$$

于是

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^* = rr^*\cos\psi = \frac{\lambda}{2}\delta rr^{*2}, \quad (8.6)$$

当 $\delta=1$ 时，(8.6)式还原为布喇格方程的矢量表达式

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^* = \frac{\lambda}{2}rr^{*2}. \quad (8.7)$$

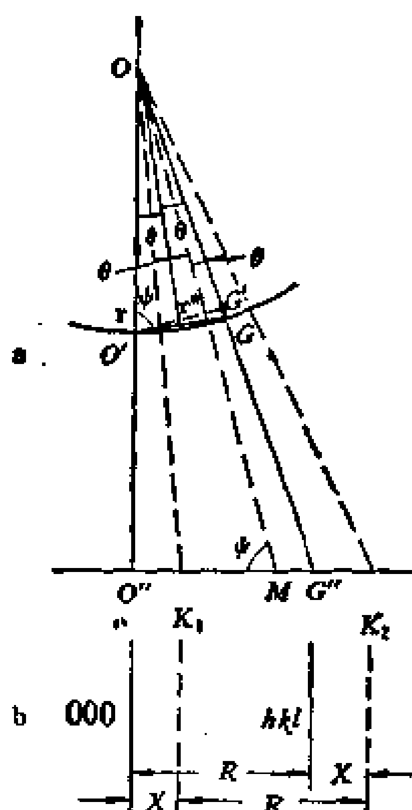


图 8.7 $h\ k\ l$ 菊池线对与 $h\ k\ l$ 衍射斑点

首先讨论在严格处于布喇格衍射条件下的情况，三条减弱的菊池线通过原点，三条增强的菊池线通过各自的 $h_i\ k_i\ l_i$ 衍射斑点，(8.7)式改写为

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*_i/r^{*2}_i=\lambda r/2,(i=1,2,3) \qquad (8.8)$$

其中右边一项有固定值．将（8.8)式两两相减得

$$\mathbf{r}\cdot\mathbf{t}_1=\mathbf{r}\cdot\mathbf{t}_2=\mathbf{r}\cdot\mathbf{t}_3=0, \qquad (8.9)$$

这里 $\mathbf{t}_1=\mathbf{r}^*_2/r^*_2{}^2-\mathbf{r}^*_1/r^*_1{}^2$ 等．(8.9)式表示$\mathbf{t}_1,\mathbf{t}_2,\mathbf{t}_3$皆与$\mathbf{r}$正交，并且有 $\mathbf{t}_1+\mathbf{t}_2+\mathbf{t}_3=0$.它们之中任何两个的矢量积都可以给出与 $\mathbf{r}$ 平行的矢量，但应注意叉乘的顺序影响 $\mathbf{r}$ 的符号．因为反射球面总是朝向入射电子束的方向凹的，所以可以用$\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}^*_i>0$判断$\mathbf{r}$的符号是否正确．叉乘并乘以常数项$r^{*2}_1r^{*2}_2r^{*2}_3$的结果是

$$\mathbf{r}=r^{*2}_1(\mathbf{r}^*_2\times\mathbf{r}^*_3)+r^{*2}_2(\mathbf{r}^*_3\times\mathbf{r}^*_1)+r^{*2}_3(\mathbf{r}^*_1\times\mathbf{r}^*_2), \qquad (8.10)$$

其中三个叉乘项代表三个晶带轴．比较（8.6)及（8.7)式，对于不严格处于布喇格衍射的情况,(8.10）式可改写为

$$\mathbf{r}=\delta_1r^*_1{}^2(\mathbf{r}^*_2\times\mathbf{r}^*_3)+\delta_2r^*_2{}^2(\mathbf{r}^*_3\times\mathbf{r}^*_1)+ \\ +\delta_3r^*_3{}^2(\mathbf{r}^*_1\times\mathbf{r}^*_2). \qquad (8.11)$$

在确定了三对菊池线的指数后，只要测量出菊池线与衍射斑点分开的距离 x_i，就能确定晶体方向 $\mathbf{r}$ 的指数．这个方法比较简单，其中不包括角度的测量，也无须知道 L 或 λ 这些不易测准的量，因此测量的准确度较高，误差在 0.1°以内；多点测量平均值的误差是±0.03°[6]．此外，这个方法还可以用来测定电子波长或校正加速电压，见 8.6.3 节．

3．单菊池极法

确定晶体取向有时只需要两个平面或两个方向，因此在仅有一个菊池极的情况下，也能确定晶体取向，前提要正确标定这两对菊池线的指数．

图 8.8 a 是一个较厚的镍合金膜的菊池衍射图，其中有一个明显的菊池极A(图 8.8 b)．一对菊池线的指数是 220，另一对与其正交的菊池线的指数是 $\bar{1}15$，由此确定的晶带轴

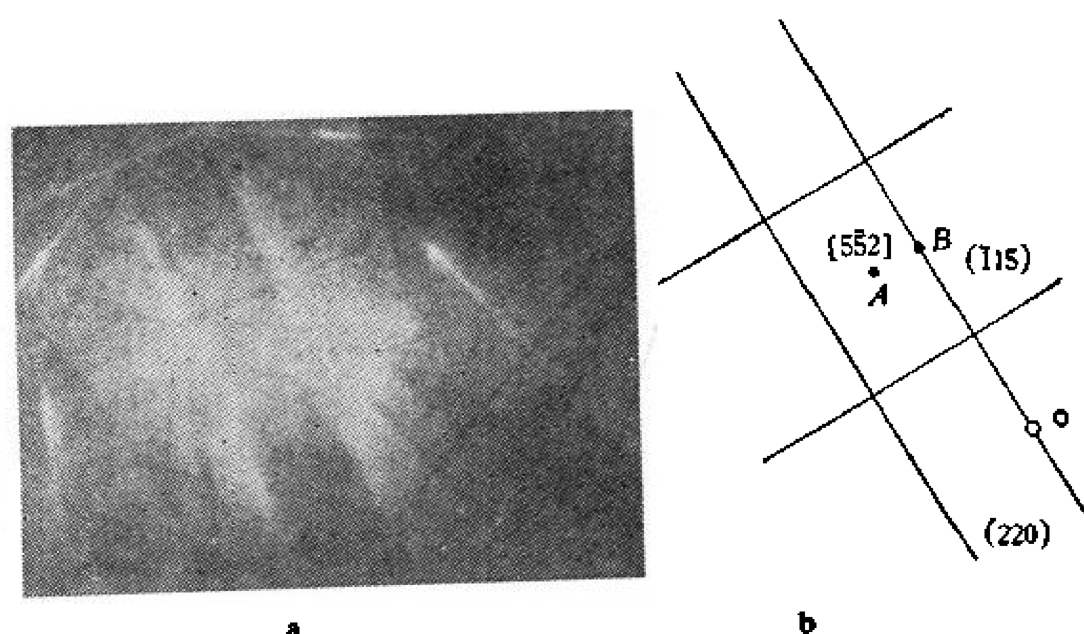


图 8.8 镍合金膜的菊池衍射图

的指数是 [55̄2]. 从菊池极 A 到 B 点的角距离是; $\alpha=AB/L=0.63°$; 从 B 点到中心 O 点的角距离是 $\beta=BO/L=2.24°$. 因此晶体的取向是[55̄2]绕[1̄15]顺时针转 0.63°, 再绕[220]反时针转2.24°. 据此不难在标准极射赤面投影图中在 [552] 附近找到晶体相对于电子束的方向, 但一则准确度不高(>1°), 二则不能得到具体的晶膜法线指数. 为此发展出解析法求解,其数学推导比较繁琐,下面仅叙述其原理[6].

图 8.9 a 是 $(h_1k_1l_1)$ 面即 $O'D$ 产生的一对菊池线的几何示意图, OD 是中心到 $h_1k_1l_1$ 菊池线对中线的距离,相当于 $(h_1k_1l_1)$ 面的法线 **P** 在底板上的投影. OE 是中心到另一对菊池线 $h_2k_2l_2$ 的中线的距离(图8.9 b). 如果将这两个菊池线对的指数标定, 就可以知道相应的两个平面的法线 $\mathbf{p}=[h_1k_1l_1]$, $\mathbf{q}=[h_2k_2l_2]$ (这种简单关系仅适用于立方晶系,但其原理还是有普遍的意义的). 作出 $\mathbf{p}, \mathbf{q}$ 的公垂线 $\mathbf{p}\times\mathbf{q}=[h_3k_3l_3]$,就可将晶膜法线 $\mathbf{r}=[uvw]$ 表示为以 $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{p}\times\mathbf{q}$ 为

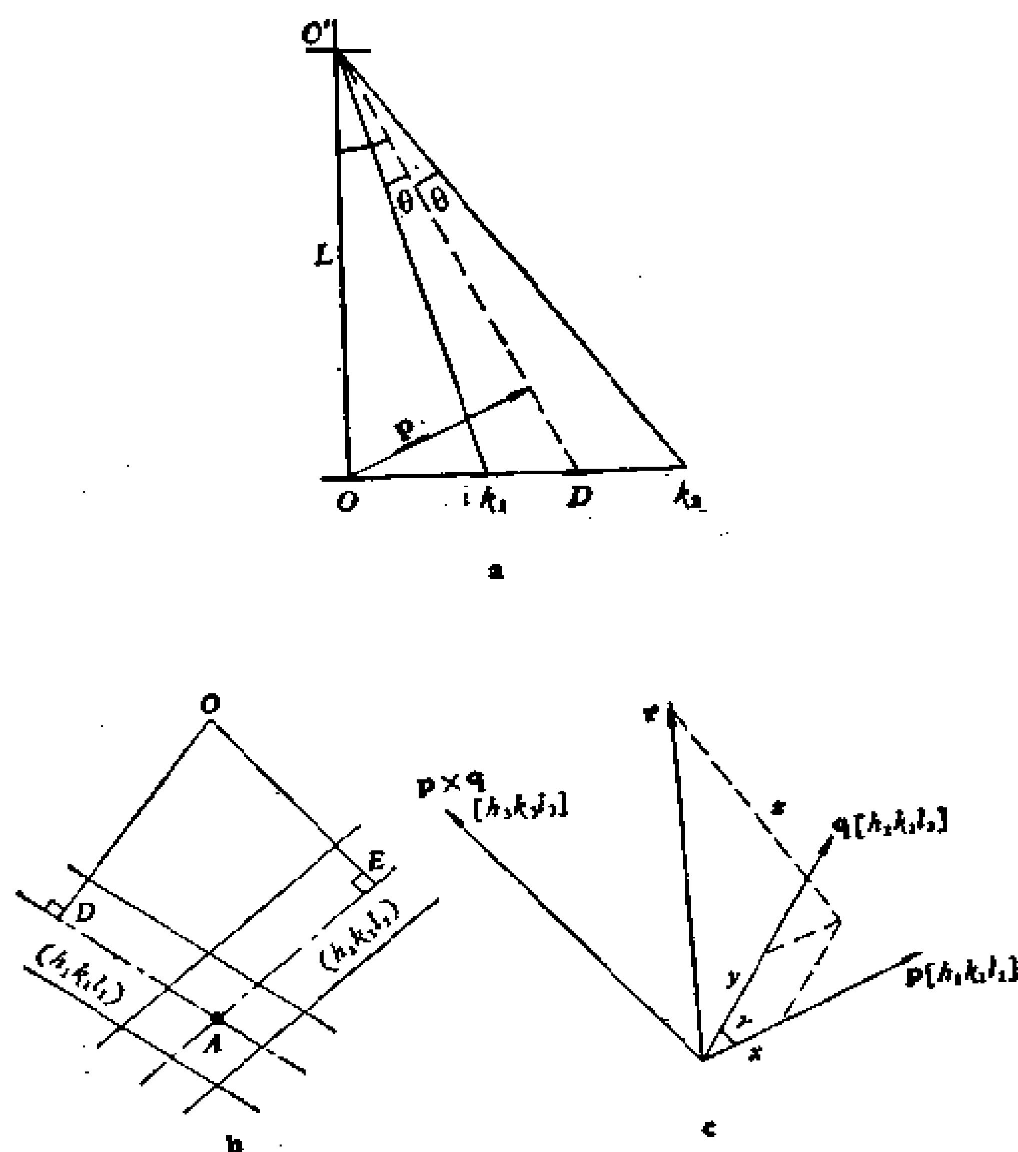


图 8.9 菊池线对的几何关系

基的坐标系中的单位矢量，如图 8.9c 所示。

在这个坐标系中，矢量

$$\mathbf{r}=x\,\mathbf{p}+y\,\mathbf{q}+z\mathbf{p}\times\mathbf{q} \tag{8.12}$$

可写成

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}. \tag{8.13}$$

在(8.13)式中，$h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, h_3k_3l_3$ 皆为已知，而 x, y, z 可从几何关系得出：

$$
\begin{aligned}
x &= (\sin \widehat{OD} - \cos\gamma \sin \widehat{OE})/\sin^2\gamma, \\
y &= (\sin \widehat{OE} - \cos\gamma \sin \widehat{OD})/\sin^2\gamma, \qquad (8.14)\\
z &= (\sin^2\gamma - \sin^2\widehat{OD} - \sin^2\widehat{OE} \\
&\quad + 2\cos\gamma \sin \widehat{OD} \sin \widehat{OE})^{\frac{1}{2}}/\sin\gamma,
\end{aligned}
$$

其中 $\widehat{OD} = OD/L$, $\widehat{OE} = OE/L$, $\cos\gamma = \mathbf{p}\cdot\mathbf{q}$, $\sin\gamma = |\mathbf{p}\times\mathbf{q}|$. 从 (8.13) 式可以计算出晶体相对于电子束的方向 $[uvw]$。

8.3.3 晶体取向

上节中讨论的是用菊池线确定晶体平行于电子束的方向，这虽然是重要而有用的晶体学数据，但它毕竟只是一个方向，还不足以完全确定晶体的取向。换句话说，我们还没有充分利用两对菊池线和一个菊池极所提供的资料。为了完全确定晶体的取向，我们只要确定两个晶体方向就够了，但是一般的作法是除了 (uvw) 外，还要确定 [100], [010], [001] 三个晶轴方向，并把它们绘在极射赤面投影图中，为了简单起见，仍以立方晶系为例，说明测定晶体取向的原理及步骤[7]。

我们的任务是通过菊池衍射的分析，把立方晶体的三个晶轴绘在极射赤面投影图中。为此我们选择三个正交归一坐标系：

(1) 首先从晶体点阵出发，选择点阵平移的坐标系

(CF);

(2) 其次从菊池衍射中选择一个菊池衍射坐标系(KF)，菊池衍射的指数显然与晶体点阵坐标有关；

(3) 最后找出菊池衍射坐标系与参考坐标系(RF)的关系。

由此可见，菊池衍射坐标系起着联系晶体点阵与参考坐标系的桥梁作用，即

$$\text{晶体点阵坐标系 CF} \xrightarrow{\mathscr{K}} \text{菊池衍射坐标系 KF} \xrightarrow{\mathscr{R}} \text{参考坐标系 RF},$$

其中$\mathscr{K}$是将晶体点阵坐标变换为菊池衍射坐标的矩阵，$\mathscr{R}$是将菊池坐标变换为参考坐标的矩阵，而($\mathscr{R}\mathscr{K}$)是将晶体点阵坐标直接变换为参考坐标的矩阵。

晶体点阵坐标系(基矢是$\mathbf{x}_C$，$\mathbf{y}_C$，$\mathbf{z}_C$)及参考坐标系(基矢是$\mathbf{x}_R$，$\mathbf{y}_R$，$\mathbf{z}_R$)都有固定的习惯选法，前者选三个晶轴，后者中$\mathbf{x}_R$平行于南北极方向，$\mathbf{y}_R$是东西向，$\mathbf{z}_R$平行于电子束方向。菊池衍射坐标系中$\mathbf{x}_K$，$\mathbf{y}_K$,$\mathbf{z}_K$的选法较多，其中一种选法如图8.10所示。图8.10 a是电子衍射底板，其中有一对菊池线K_1，K_2及一个菊池极A，图8.10 b是从晶体向上产生菊池衍射的示意图，由此可以看出三个坐标系的几何关系，在菊池衍射坐标系中，$\mathbf{x}_K$与产生菊池线K_1，K_2的点阵平面正交，但指向不在菊池线交截的一方，$\mathbf{z}_K$指向菊池极A，$\mathbf{x}_K$及$\mathbf{z}_K$的归一化指数分别是$[u_1v_1w_1]$及$[u_3v_3w_3]$。$\mathbf{y}_K=\mathbf{z}_K\times\mathbf{x}_K$，它的指数是$[u_2v_2w_2]$。$\mathbf{x}_K'$,$\mathbf{y}_K'$,$\mathbf{z}_K'$是菊池衍射坐标系的三个轴在底板上的投影。

设列矩阵$\underline{\alpha_C}$代表晶体点阵中的一个矢量，它在菊池坐标系中的三个分量构成的列矩阵是

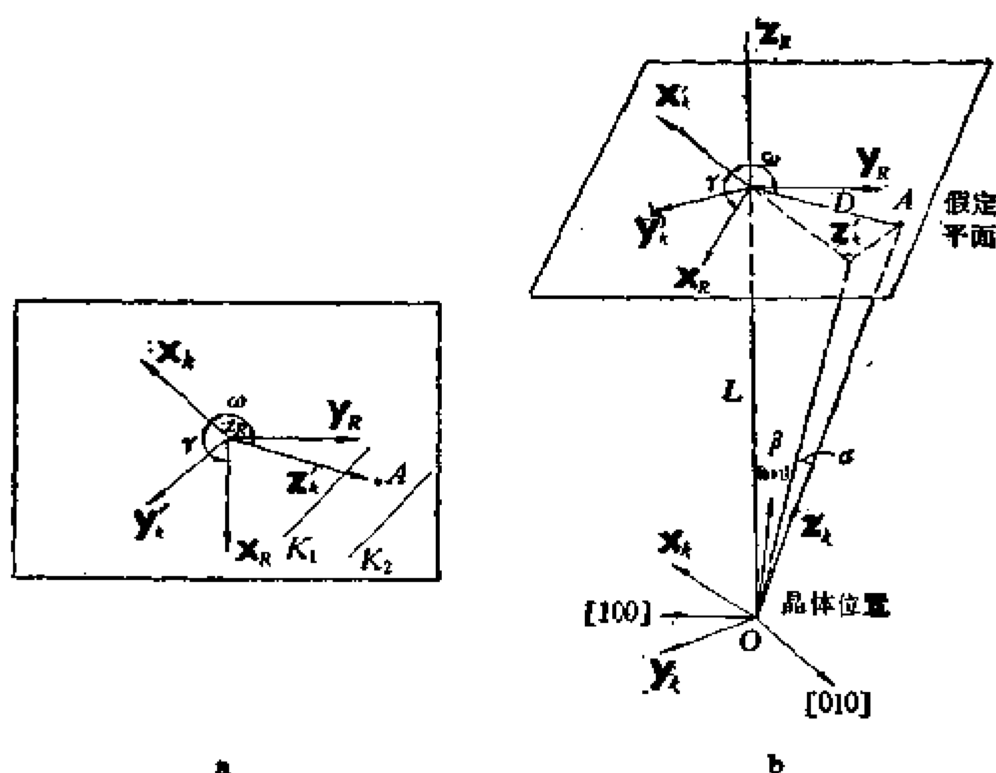


图 8.10 晶体点阵坐标系，菊池衍射坐标系（x_K, y_K, z_K），参考坐标系（x_R, y_R, z_R）间的几何关系。a 是电子衍射底板[7]

$$u_K = {}_K\tilde{\mathscr{S}}_C^{-1} u_C, \tag{8.15}$$

其中 ${}_K\mathscr{S}_C$ 是晶体点阵坐标系与菊池坐标系间基矢变换矩阵[见(2.33)式]。在正交归一化坐标系中，$\mathscr{S}^{-1}=\tilde{\mathscr{S}}$，因此

$$u_K = {}_K\mathscr{S}_C u_C = \mathscr{K} u_C. \tag{8.16}$$

显然

$$\mathscr{K} = \begin{bmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{bmatrix}, \tag{8.17}$$

这里的矩阵元素都是归一化了的整数。

其次求矩阵$\mathscr{R}$. 从图 8.10 b可以看出，为了使 $\mathbf{z}_K$ 与 $\mathbf{z}_R$ 相重，先绕 $\mathbf{x}_K$ 旋转 α 角，再绕 $\mathbf{y}_K$ 旋转 β 角. 在这之后还要使 $\mathbf{x}_K$, $\mathbf{y}_K$ 分别与 $\mathbf{x}_R$, $\mathbf{y}_R$ 相重，因此还要绕 $\mathbf{z}_K$ 旋转 γ 角。这三

个旋转矩阵分别是：

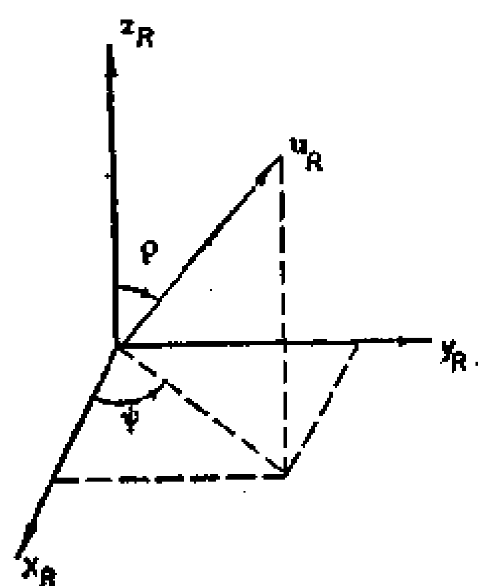


图 8.11 参考坐标系 x_R, y_R, z_R 及角坐标 ψ,ρ

$$\mathscr{A}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha\\ 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha\end{bmatrix}, \quad (8.18)$$

$$\mathscr{B}=\begin{bmatrix}\cos\beta & 0 & -\sin\beta\\ 0 & 1 & 0\\ \sin\beta & 0 & \cos\beta\end{bmatrix}, \quad (8.19)$$

$$\mathscr{C}=\begin{bmatrix}\cos\gamma & \sin\gamma & 0\\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}, \quad (8.20)$$

而

$$\mathscr{R}=\mathscr{C}\mathscr{B}\mathscr{A}. \quad (8.21)$$

从图 8.10 b 不难看出

$$\alpha=\sin^{-1}[D\sin\omega/(D^2+L^2)^{1/2}],$$
$$\beta=\tan^{-1}[D\cos\omega/L],$$

其中D是中心到菊池极A的距离，γ 及 ω 是与菊池线对有关的角．由此可见，一旦菊池线对K_1，K_2和菊池极的指数确定之后即可求出矩阵$\mathscr{K}$的元素，从菊池衍射的几何关系可以求出矩阵$\mathscr{R}$的元素．根据

$$u_R=\mathscr{R}\mathscr{K}u_C=(\mathscr{R}\mathscr{K})u_C \quad (8.22)$$

可以求出晶体点阵矢量 u_C 在参考坐标系中的坐标，如图 8.11 所示。从 u_R 的角坐标 ψ, ρ 可以确定 u_C 的极在极图中的位置．用这种方法可以把晶体点阵的 [100]，[010]，[001]的极绘在极射赤面投影图中，从而得出晶体的取向．

一旦求出旋转矩阵($\mathscr{B}\mathscr{K}$)就不难由

$$u_C=(\mathscr{R}\mathscr{K})^{-1}u_R=\mathscr{K}^{-1}\mathscr{R}^{-1}u_R \quad (8.23)$$

求出晶体相对于电子束的方向．电子束入射方向即参考坐标

系中的$z_B=[001]_B$，把它代入(8.23)式就可以得出晶体平行于电子束的方向[uvw]。

应当指出，用菊池线精确测定晶体取向不限于立方晶系，对其他晶系也适用，只不过几何关系的公式比较复杂而已。此外，也不一定选一个距离(D)和两个角度(γ, ω)为菊池衍射的参量，也可以选两个距离和一个角度[8]或三个距离[9]为菊池衍射的参量。

8.4 双晶取向关系的测定

双晶指两个相邻的单晶，可以是同一物质，如孪晶和小角度晶界产生的亚结构，也可以不属于同一物质，如从基体中析出的第二相。晶界结构具有许多不同于一般晶体结构的特点，这与晶界两侧的晶体取向有密切关系。由于晶界对许多金属物理问题都很重要，因此用菊池衍射准确测定双晶的取向关系，特别是小角度晶界的取向差，就引起人们的注意。

描述晶界的必要参量有5个，因此可以说晶界有5个自由度，其中2个与晶界面法线方向的单位矢量**n**(由两个方向余弦决定)有关，3个与双晶的相对取向有关，即旋转轴方向的单位矢量**u**及旋转角ϕ。从晶界处的一张包括双晶菊池衍射的电子衍射底板，就能确定双晶的取向关系(**u**及ϕ)。如果旋转晶体得到另一张电子衍射底板，同时观察晶界面与晶膜上、下表面的截线痕迹，还可以确定晶界面的法线**n**，从而完全确定晶界的5个变量。下面仍以立方晶体为例讨论如何从菊池衍射确定双晶间的旋转轴及旋转角ϕ[7]。

双晶的取向关系可以用一个旋转矩阵$\mathscr{M}$表示，这个矩阵的九个元素即两个晶体的三个坐标轴间的方向余弦。旋转矩阵$\mathscr{M}$的作用是将一个晶体绕旋转轴u转动ϕ角后与另一个

晶体完全相重。显然，这个旋转轴是两个晶体共有的方向，旋转前后这个方向的指数不变。换句话说，旋转轴 u 是旋转矩阵$\mathscr{M}$的本征矢量[10]，也可书为列矩阵 u

$$u=\mathscr{M}u \tag{8.24}$$

或

$$(\mathscr{M}-\mathscr{I})u=0, \tag{8.25}$$

其中$\mathscr{I}$是单位矩阵。由矩阵$\mathscr{M}$的元素可以求出旋转轴 u 的指数。

如果把一个晶体的点阵坐标系经过矩阵$\mathscr{Q}$的变换使其中的一个轴(如 z 轴)与 u 相重，绕 u 转 ϕ 角，再经过矩阵$\mathscr{Q}^{-1}$变换回原来的点阵坐标系，这就完成了从一种晶体取向转到另一种取向的转动。此即

$$\mathscr{M}=\mathscr{Q}^{-1}\phi\mathscr{Q}, \tag{8.26}$$

其中

$$\phi=\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{8.27}$$

在这种相似变换中，矩阵$\mathscr{M}$的迹 $T_r(\mathscr{M})$（对角线元素之和）保持不变

$$T_r(\mathscr{M})=1+2\cos\phi \tag{8.28}$$

由此可见，只要确定了表征双晶取向关系的旋转矩阵$\mathscr{M}$，就可以从(8.25)及(8.28)式分别求出旋转轴 u 及旋转角 ϕ。为了找出双晶的取向关系，可以把晶体 1 和晶体 2 的晶体点阵坐标系都转变到一个共同的参考坐标系。根据 8.3.3 节的讨论可以得到下列变换关系：

晶体 1 的点阵坐标系⟶参考坐标系⟵晶体 2 的点阵坐标系：

$$\mathrm{CF1}\xrightarrow{\mathscr{K}_1}\mathrm{KF1}\xrightarrow{\mathscr{R}_1}\mathrm{RF}\xleftarrow{\mathscr{R}_2}\mathrm{KF2}\xleftarrow{\mathscr{K}_2}\mathrm{CF2}.$$

从晶体 1 的点阵坐标系转变到晶体 2 的点阵坐标系的旋转矩阵$\mathscr{M}$是

$$\mathscr{M}=\mathscr{K}_2^{-1}\mathscr{R}_2^{-1}\mathscr{R}_1\mathscr{K}_1. \tag{8.29}$$

这些$\mathscr{K}$，$\mathscr{R}$矩阵可以由双晶的菊池衍射分别求出。

应当指出，除了在三斜晶系中可以唯一地确定旋转矩阵$\mathscr{M}$外，在其他晶系中，由于晶体本身具有旋转对称，因此双晶间的取向关系就可以有不同的描述方式.如立方晶体有 24 种旋转对称关系（见第五章中关于立方晶体面指数的讨论），如 7.4.3 节所指出的，可以找出 576 种不同的取向关系和相应的 576 个旋转矩阵. 根据 M_{ij} 在 576 个矩阵中的变动方式，$\mathscr{M}$矩阵的迹可写为

$$T_r(\mathscr{M})=\pm M_{1i}\pm M_{2j}\pm M_{3k},$$

i, j, k 均在 1,2,3 内取值，且 $i\neq j\neq k$. 符号取法：当i, j, k 顺序为 1→2→3→1，取全正或一正二负；当 i, j,k 顺序为 1→3→2→1，取全负或一负二正. 这样一共有 24 种可能的迹，也就是只有 24 种旋转角 ϕ.

进一步的分析说明，576 个旋转矩阵可按 24 种旋转角 ϕ 分类，每一种旋转角对应有 24 种同方向指数族的旋转轴. 这 24 个$\mathscr{M}$都要一一算出，选其中旋转角ϕ最小的一个来表征双晶的取向差. 这种计算很繁琐，但由电子计算机来完成还是轻而易举的[8]. 在其他晶系中$\mathscr{M}$的数目是：四方，8；正交，4；六角，12；三角，6；单斜，2.

在小角度晶界取向测定工作中，晶界两侧的亚晶粒有类似的菊池衍射图，菊池线的菊池极有相同的指数，只不过是相对位置略有变动而已. 我们可以从菊池线的移动距离 Δx，根据 $\phi=\Delta x/L$ 计算出 ϕ，但这只适用于菊池线平行移动的特殊情况，并且不能得出全部取向关系. 由于小角度晶界两侧的菊池衍射有相同的指数，（8.29）式中的，$\mathscr{K}_1=\mathscr{K}_2=\mathscr{K}$，

(8.29)式简化为

$$\mathscr{M}=\mathscr{K}^{-1}\mathscr{R}_2^{-1}\mathscr{R}_1\mathscr{K}. \qquad (8.30)$$

为了便于在极射赤面投影图中描述双晶取向关系，除了计算出旋转轴$\mathscr{U}$的角坐标ψ，ρ外，还分别计算出两个晶体的晶轴的角坐标，举例如下[7]：

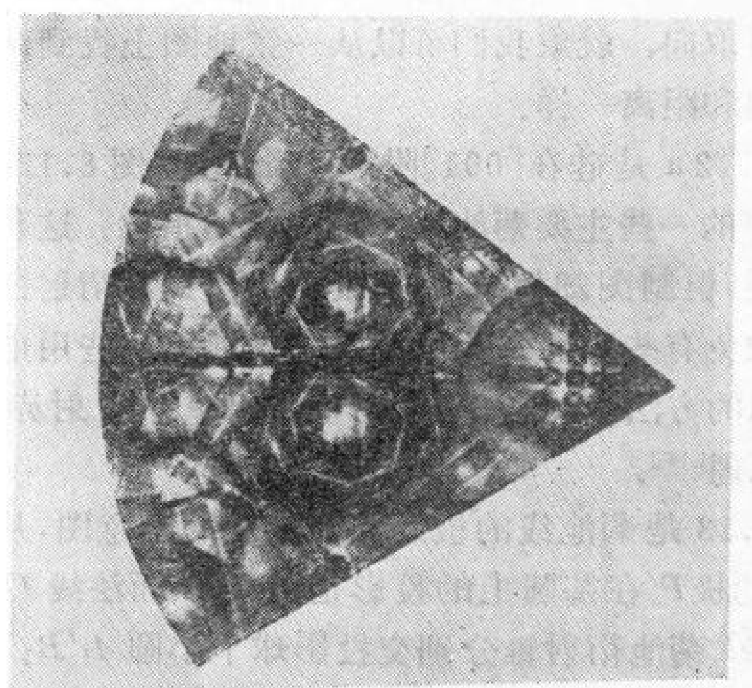
晶体	菊池线的指数		[100]		[010]		[001]	
			ψ	ρ	ψ	ρ	ψ	ρ
1	$3\bar{1}5$	$4\bar{2}\bar{4}$	-72.2	54.9	82.0	38.0	-171.3	77.3
2	$4\bar{2}\bar{4}$	$3\bar{1}5$	-72.1	55.5	82.0	37.4	-170.9	77.3

旋转轴	u	v	w	ψ	ρ	ϕ
	-0.34	-0.39	0.86	173.9	108.2	-0.6

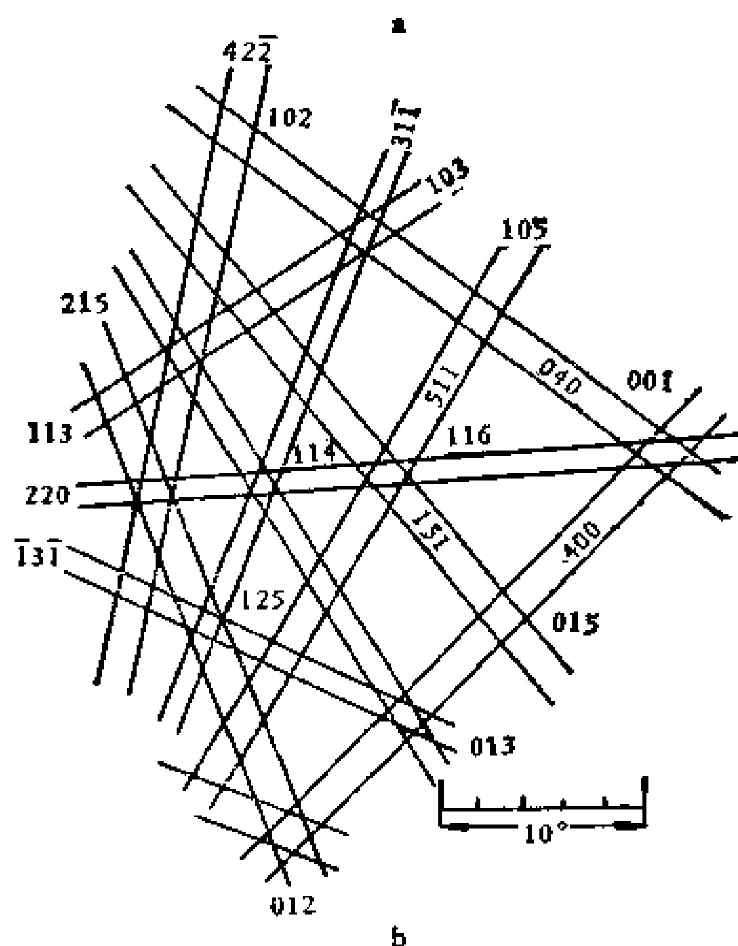
用上述方法求出的ϕ误差是±0.1°（小角度晶界）或±0.2°(大角度晶界)。

8.5 菊 池 图[1]

菊池衍射的一个明显的特点是可以直观而准确地显示出晶体的取向，如果把各个取向的菊池衍射图剪裁拼凑成一张图(图 8.12)，我们便可以在这张图上直接得出任一晶体取向的菊池衍射图．反之，将试验得到的菊池衍射图与这张图对比，可以直接确定其中菊池线和菊池极的指数以及晶体相对于电子束的方向，无须进行烦琐的指数标定和晶体取向的计算．即使不用菊池极，只凭一些菊池线或线对也可以用这种对比法确定晶体的取向．菊池图在薄晶体的电子显微镜观察工作中还是比较有用的，一则可以在观察过程中用对比法直接定出晶体取向，二则可以根据这个图上的菊池线和菊池极的分布，决定试样倾转的方向和角度，以得到一个我们需要



a



b

图 8.12 硅的菊池图(a)及菊池线与菊池极的指数(b)[2]

的，新的取向，就象我们可以从一张地图上找到两个地点的相对方向和距离一样。

图 8.12 a 是硅在[001]附近的菊池图，图 8.12 b 是这个菊池图中的一些主要菊池线和菊池极的指数。这种菊池图用起来方便，但制图却相当烦琐，要由大量菊池衍射图剪裁拼凑而成，难免有些失真。为此近年来发展出一些用电子计算机绘制极图的方法[11-14]，下面简单介绍一种极射赤面投影作图法的原理[14]。

图 8.13 是菊池线的极射赤面投影的示意图，从 N 投影，(hkl)面的极P'在基圆上的投影是点 P. 以面法线 DP' 为轴的 hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 菊池衍射锥分别交投影球于小圆$A_1'B_1'$及$A_2'B_2'$，它们的极射赤面投影也是圆，在基圆内的部分是 A_1 及 A_2 两个圆弧，这就是菊池线对的极射赤面投影。图 8.13 中的投影球也可以看作是反射球，电子束入射方向是 ND，以球心 D 为顶点的 hkl 及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 菊池衍射锥的半角是 $90°-\theta$，在底板上给出菊池线对 K_1 及 K_2，从投影角度来看，菊池线犹有如心射(由球心 D 投影)切面投影。由此可见，尽管菊池线对 K_1，K_2 与其极射赤面投影A_1，A_2并不一样，但在θ很小而反射球半径很大的情况，两者都近似直线，并有几乎相同的几何配置，因此可以用菊池线的极射赤面投影图作为菊池图。

在极射赤面投影中，小圆的投影仍为圆，因此只要找到圆心 C，即可画出 hkl 菊池线的投影 A_1 圆弧。绘制菊池图的工作就是对于每一个允许的 hkl 衍射，找出圆心的坐标和半径，确定圆弧的轨迹，整个计算和绘图工作可由电子计算机完成。图 8.14 是用电子计算机绘制的铝单晶(面心立方)在001—011—111范围内菊池线的极射赤面投影图，它与硅单晶(金刚石结构)的菊池图(图 8.15)很相似，只不过在后者中有一些衍射(h,k,l 为全偶，而 $h+k+l=4n+2$)由于结构

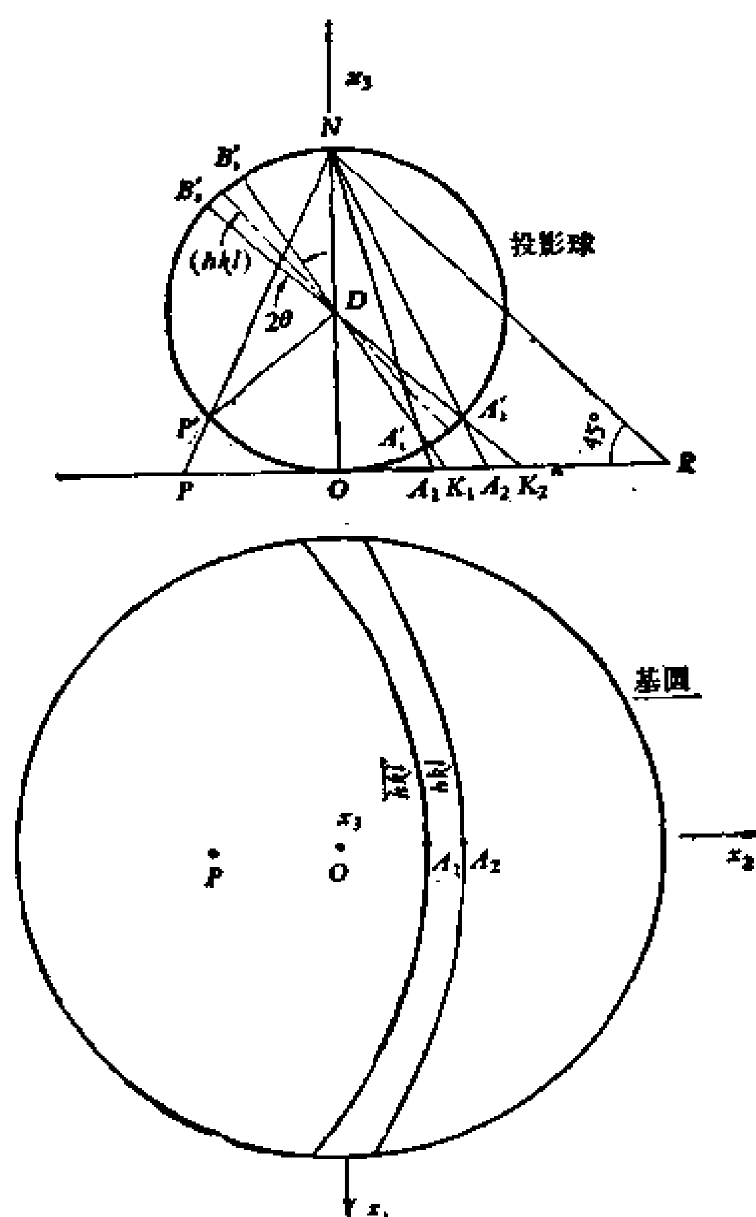


图 8.13 菊池线对的极射赤面投影[14]

因数等于零而不出现，如 200，$\bar{2}\bar{2}2$ 等．在菊池线的极射赤面投影图中，由于角范围较大，菊池线的投影多少显示出一些圆弧形貌，与菊池图中的近似直线相比，有一定失真现象．但如把角度范围限制在 10°以内，绘制放大比例较大的菊池线极射赤面投影图，就会得到近似直线的菊池线投影，以之与试验得到的菊池线相对比．

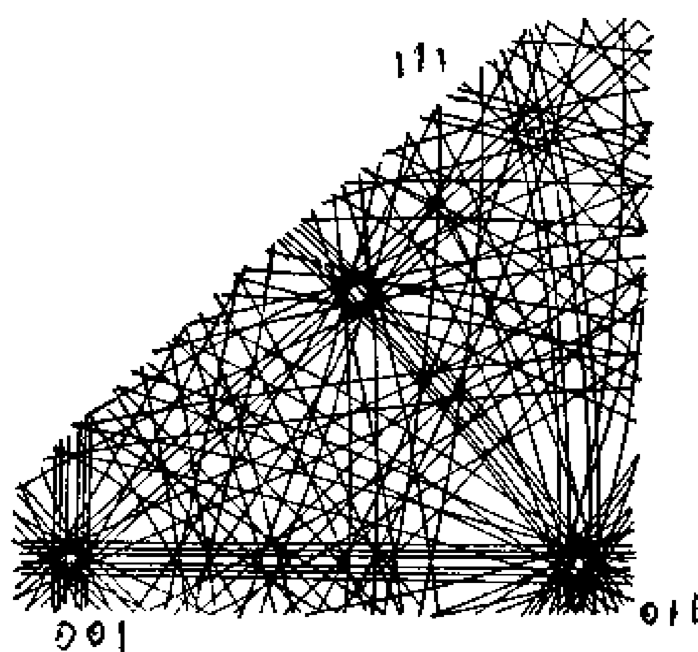


图 8.14　用电子计算机绘制的铝的菊池线的极射赤面投影图[14]

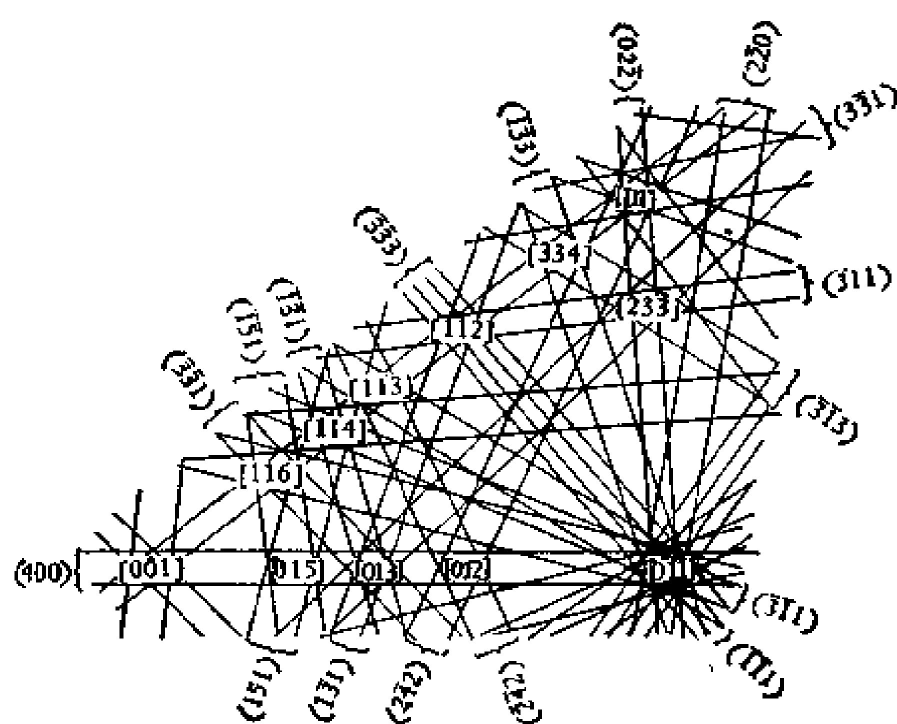


图 8.15　用电子计算机绘制的硅的菊池图[13]

菊池线的极射赤面投影图的一个优点是，一旦从菊池线的对比确定了晶体与电子束的平行方向，就可以如图 8.6 的 001—011—111单位三角形所示，直接读出这个平面的指数，换句话说，角度范围大的极射赤面投影图便于与试验得到的菊池线对比，以确定菊池线和菊池极的指数．而角度范围小的极射赤面投影图便于确定晶体的取向和点阵方向的比较精确的归一化指数。

8.6 菊池线在其他方面的应用

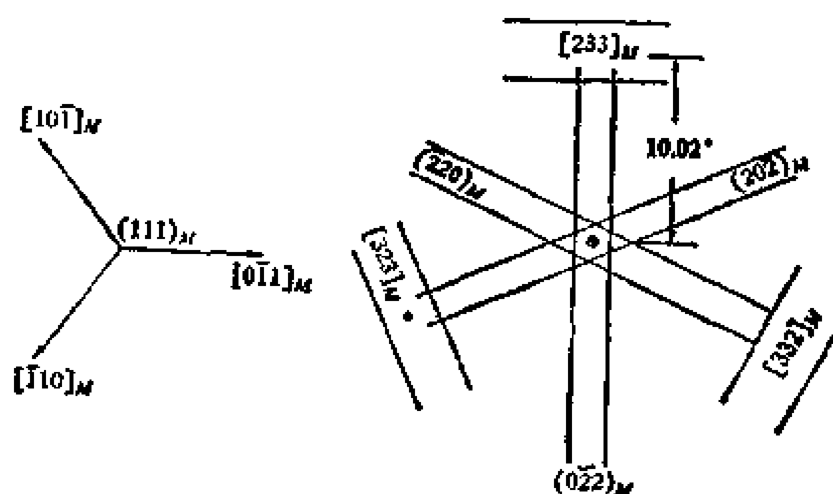
8.6.1 晶体的完整性

如所周知，只有厚而完整的晶体才能产生清晰的菊池衍射，因此菊池线的清晰程度和是否消逝就可以用来判断晶体的完整程度．例如用硅烷热解生成外延生长的硅单晶膜，随着淀积率由0 .5 微米/分增大到 3.7 和 17 微米/分，菊池线由清晰变得宽而模糊，最后消逝[15]。

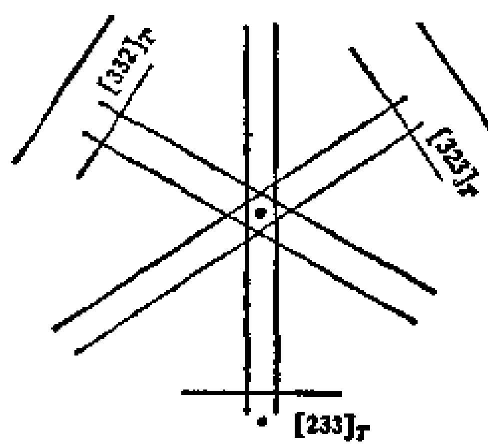
菊池线还可以用来研究晶体的范性形变．在形变过程中，衍射斑点尚无明显变化(拉长或分裂)之前，就可以观察到菊池线的变化．不仅如此，还可以将电子束聚焦在铝单晶的不同部位，观察反射电子衍射图中菊池线的变化[16]．例如，滑移区只产生相对位移而无旋转，虽经 10 %拉伸，仍有清晰的菊池线，甚至在 20 %拉伸后，仍能观察到菊池线，不过变得宽而模糊．在形变带内，由于有晶格扭转，无菊池线出现；而两侧的滑移区给出清晰的双线，说明晶体仍相当完整，但有 0.17°的取向差．从菊池线消逝估计的位错密度是 10^8/平方厘米。

8.6.2 晶体的对称性

菊池线对的中线是晶体平面与底板的截线，因此菊池线对的分布直观地反映晶 体的对 称特 征. 例如，六角晶体的[0001]菊池衍射图显示六次对称性，而三角晶体的[0001]菊池衍射图和立方晶体的[111]菊池衍射图显示三次对称性(见图 8.16). 在斑点衍射图中，由于衍射图本身具有二次旋转



a 基体的菊池衍射



b 孪晶的菊池衍射

图 8.16 (111)硅单晶及其(111)孪晶的菊池衍射[17]

对称特征，因此无法用它来区别六角晶体和三角或立方晶体。

在(111)硅单晶衬底上生长一层外延生长硅单晶膜，其中有时有(111)孪晶生成。由于基体与孪晶共有一个[111]方向，而两者的[111]斑点衍射图都是六次分布的点列，并且完全相重，因此无法用以鉴定[111]孪晶。但是，两者的菊池衍射图却不相同，显示绕[111]旋转180°的对称关系(图8.16)。通过中心的三个菊池带的指数是$0\bar{2}2, 20\bar{2}, \bar{2}20$，距中心10.02°的三个菊池线极指数是233，323，332。图8.16a是与衬底取向相同的基体的菊池衍射，绕$[0\bar{1}1]_M$旋转10°可以使233_M菊池极在衍射图中出现。然后再从[111]取向绕$[0\bar{1}1]_M$向反方向旋转同样角度，如能得到233_T菊池极(图8.16b)，就可以肯定有(111)孪晶存在，否则则无[17]。

8.6.3 电子波长和加速电压的标定

在电子衍射试验工作中，我们常用的衍射常数是$L\lambda$，因为用它可以将试验得到的衍射斑点距离$R(=L\lambda g)$换算为倒易矢量长度$\mathbf{r}^*$。在一般情况下，我们无须求电子衍射的有效镜筒长度L或电子波长λ。但是，我们有时需要知道电子波长或者需要标定电子束的加速电压，这在超高压电子显微镜工作中是常有的事。在菊池衍射的公式中，有的与L有关，如(8.2)式，有的与λ有关，如(8.6)式，因此可以利用菊池衍射来标定电子波长或加速电压。

在标定了两个菊池极的指数后(如图8.5中的B和C)，就可以计算出它们的夹角$\widehat{BC}$。从

$$L = BC/\widehat{BC} = Rd_{hkl}/\lambda,$$

其中BC是菊池极B和C间的距离；

R 是一对菊池线的间距；

d_{hkl} 是相应的(hkl)面的面间距。

可以得出

$$\lambda=\frac{\widehat{BC}}{BC}Rd_{hkl} \tag{8.31}$$

这种计算方法比较简单，但在计算中只用了一对菊池线的间距 R，还没有充分利用菊池衍射提供的全部资料。如使用三对菊池线的数据，可能会使计算出 λ 的准确度有所提高。

从(8.2)式

$$\mathbf{u}_i\cdot\mathbf{r}=u_i r\cos\mathbf{u}_i\mathbf{r},\ i=1,2,3$$

及

$$u^2+v^2+w^2=1$$

四个等式可以解出 u,v,w,及 L 四个未知数,并进一步求出 λ。但由于待定的 L 出现在余弦项中,计算很麻烦。如除了三对不属于一个晶带的菊池线外,相应的三个衍射斑点也出现在衍射图中,即可由(8.11)式解出 $\mathbf{r}=[uvw]$,再代入(8.6)式求 λ。从 $\delta=1+\frac{2x}{R}$可见,当$x=-R/2$时,如图 8.3 b 中菊池线呈对称分布的情况,λ 的误差最大,而当 $x>0$ 时,λ 的误差最小。例如 $\lambda=0.0372\pm0.0001$ 埃,相应的电子束加速电压是 99.0 ± 0.5 千伏[6]。

另一方面，还可以用菊池衍射精确测量晶体的点阵参数[18],确定 SiC 多型体的轴比 c/a及层数[19,20]。

参 考 文 献

[1] S. Kikuchi: *Japan J. Physics*, 5 (1928), 83.

[2] G. Thomas: Modern Diffraction And Imaging Techniques in Material Science (S. Amelinckx et al. ed.) (1970) 159-185.

[3] J. W. Christian: *J. Inst. Metals*. 84 (1956), 349.

[4] R. L. Ryder, W. Pitsch: *Phil. Mag*., 18 (1968), 807.

[5] P. H. Pumphery: Proceedings, Vth European Congress of Electron Microscopy (1972), 466.

[6] H. M. Otte: *Phys. Stat. Sol.*, 5 (1964), 527.
[7] C. T. Young, J. H. Steele, Jr., J. L. Lytton: *Met. Trans.*, 4 (1973), 2681.
[8] P. Faivre: *J. Appl. Cryst.*, 8 (1975), 356.
[9] R. Bonnett, F. Durand: *Phys. Stat. Sol.*, 27a (1975), 543.
[10] F. F. Lange: *Acta Met.*, 15 (1967), 311.
[11] J. L. Bomback, L. E. Thomas: *J. Appl. Cryst.*, 4 (1971), 356.
[12] I. M. Boswarva, P. Pirouz: *J. Phys.*, C5 (1972), 2117.
[13] P. Pirouz, I. M. Boswarva: *Phys. Stat. Sol.*, 26a (1974), 407.
[14] C. T. Young, J. L. Lytton: *J. Appl. Phys.*, 43 (1972), 1408.
[15] G. R. Booker, B. A. Joyce, R. B. Bradley: *Phil. Mag.*, 10 (1964), 1087.
[16] K. Kimoto: *J. Phys. Soc. Japan*, 11 (1956), 485.
[17] G. R. Booker, B. A. Joyce: *Phil. Mag.*, 14 (1966), 301.
[18] A. Olsen: *J. Appl. Cryst.*, 9 (1976), 9.
[19] Л. А. Жукова, А. М. Евстигнеев, Н. К. Прокофьева, Ю. М. Шашков, Ю. М. Гран: *Кристаллография*, 21 (1976), 807.
[20] Л. А. Жукова, Б. Б. Гвятин: *Кристаллография*, 21 (1976), 1193.
[21] 杨奇斌：物理学报，31(1982)，7月。

第九章 长周期结构

9.1 引 言

在晶体点阵的周期上再叠加一个新的更长的周期，这种结构称为长周期结构．例如AuCuⅡ的结构可以看作是在**b**方向上，每隔5个AuCuⅠ单胞就有一个$\left[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right]$位移．因此每隔10个AuCuⅠ单胞就重新回到原来的位置．这种结构可以看作是点阵常数b加大十倍的超点阵结构，也可以看作是在晶体点阵的周期上再在**b**方向上叠加一个10倍于晶体点阵的长周期．但是，长周期结构这种概念的适用性比超点阵广泛灵活，一则新的周期可能变化，有时达到点阵周期的几百倍，有时还可能不是整数．二则超点阵这个概念常与固溶体的有序化联系在一起，而除了这种由元素的长程有序分布引起的长周期结构外，还有由密排层的长程有序堆垛产生的长周期结构，甚至晶体缺陷的长程分布也可以看作是一种长周期结构．

在自然界中长周期结构并不是鲜见的．但是由于它是叠加在基本点阵上的一种次级效应，有时又仅限于一个局部范围内，因此衍射效应较弱，不易发现．用选区电子衍射研究这种现象有许多有利之处，一方面在电镜中观察这种长周期结构产生的点阵平面象或相畴的衍衬象，一方面进行这种区域的选区电子衍射实验，长周期结构的衍射效应还能有足够的强度．因此近年来，电子衍射在长周期结构方面的应用还是

比较活跃的，并取得了较大的进展.

长周期结构的电子衍射特征是在基体衍射斑点外，还出现一系列间隔较密、排列成行的衍射斑点. 这是不难理解的，在正交晶系中，晶体点阵在一个方向的周期是 a，相应的倒易点阵的周期是 $1/a$，电子衍射斑点间的距离正比于 $1/a$. 在晶体点阵的周期上叠加一个新的更长的周期 La，就会出现间距相当于 $1/La$ 的衍射斑点列. 从这些长周期衍射斑点的间距与基体衍射斑点间距的比值，可以简便地得出长周期结构的周期. 当然，这种简单几何关系只能说明周期的长度，如欲得出长周期结构的细节，还应推敲这些长周期衍射斑点的强度差异.

密排层可以有许多种堆垛方式，因此层状晶体的多型体种类繁多，不胜枚举. 这种长周期结构可以看作是密排层每隔 L 层引入一个或几个相对位移(层错)引起的，周期直接与 L 有关(9.2 节). 如果不仅考虑位移，还考虑到不同元素原子的长程有序分布，还会有长周期有序结构. 非保守性位移产生的空位的长程有序排列也属于这种长周期结构，这对了解非化学计量化合物是很重要的(9.3 节). 尽管在金属晶体中，空位、位错层错这些晶体缺陷不是完全有序排列，只要它们具有长程有序分布的统计特征，也会产生长周期结构的衍射斑点列(9.4 节). 从这个角度看，晶体缺陷的长程分布也是一种长周期结构.

9.2 密堆长周期结构

9.2.1 密排层与密堆结构

密堆结构在晶体学中常常用密排层的堆垛来说明，把同类原子当作等径刚球，在平面上构成六角密排层（图 9.1）。A 层的刚球间有 B 及 C 两种等价的间隙，在图 9.1 中，B 间隙的特征是三角形间隙的顶角朝下，C 间隙中的三角形的顶角朝上。第二层刚球的中心可以在 B 间隙位置，也可以在 C 间隙位置，因此在 A 层上可以是 B 层，也可以是 C 层. B 层的刚球上又有 A 及 C 两种间隙，C 层上又有 A 及 B 两种间隙，如此循环下去. 因此，密排层的堆垛可以用 A，B，C 层表示之. 密排层的长程有序堆垛种类繁多，有的多到数百层，但其中最基本的不外两种. 一种是 $ABCABC\cdots$ 顺序的堆垛，一般认为是面心立方点阵沿〈111〉方向密排层的堆垛，但也可以看作是菱面体点阵沿$[111]_R$ 方向密排层的 $3R$ 堆垛（见下文）. 另一种是六角密堆结构沿 [0001] 方向的 $ABAB\cdots$ 顺序的堆垛. 在这些密排层的堆垛中很容易出现层错，例如在 C 层上引入一个 B 层而不是 A 层形成 $ABC\perp BCABC$，因为就最近邻而言，在 C 层上堆一层 A 或一层 B 是等价的，只是次近邻不同而已. 在层错附近，$ABC\cdots$ 的顺序遭到局部破坏，而出现 BCB 及 CBC 局部的六角密堆顺序. 层错的滑移矢量是 $\mathbf{R}=\frac{1}{6}\langle 112\rangle$，例如从 A 经 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 滑移到 B，再经 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 滑移到 C，最后经 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 滑移又回到 A. 由此可见，在 ABC 的面心立方堆垛顺序中每两层之间的位相差是 $2\pi/3$.

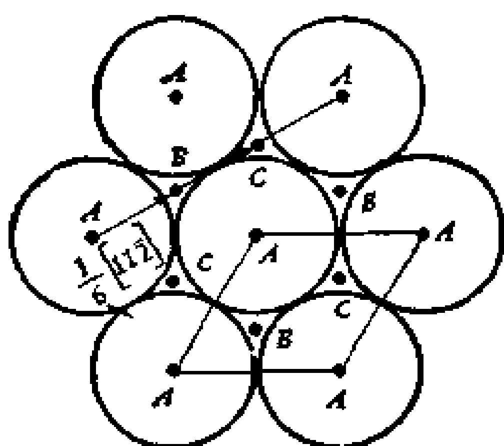


图 9.1 等径刚球的密排层，刚球位置有 A,B,C 三种可能，它们之间的相对位移(层错)是 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$

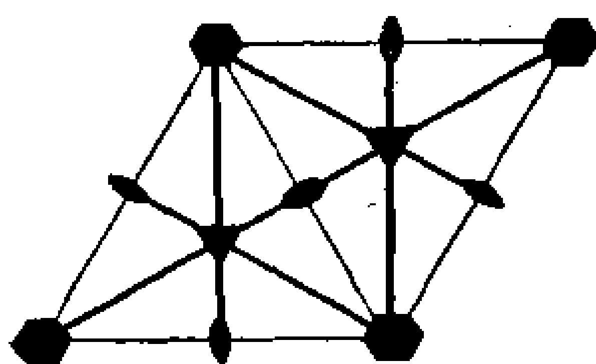


图 9.2 密排面上对称素的分布

如果这些层错是长程有序排列的话，还可以降低整个系统的能量，产生稳定的晶体结构，根据层错的周期不同以及一个周期内密排层的堆垛方式不同，可以产生许多种密堆结构．这些结构之间的差别仅是c轴的长短不同以及沿c轴方向排列的顺序不同，这种现象称为多型(Polytypism)，以资与称为多态(Polymorphism)的同素异构相区别．对于多态的各种结构(如 α-Fe 与 γ-Fe) 往往有一定的形成条件(温度、成分等)，而多型的各种结构间并无此限制，往往是几种结构共生在一起．显然这是与各结构间原子最近邻关系相似，系统自由能之间无多大差异有关．

对于如图 9.1 所示一层密排球，其对称元素有 2,3,6 次旋转轴以及对称平面 m，其分布如图 9.2 所示(参考图9.1)．当二层或多层这种平面密排层按 A，B 或 C 位置堆垛在一起时，各平面的 2 次轴不重合．根据第一章所述，密堆结构中不再有 2 次轴．对称平面 m 是重合的，6 次轴与 3 次轴重合后只保留有 3 次轴，因此密堆结构的最低对称为 $P3m1$ 和

$R3m1$. 如果单胞中的堆垛按某种特殊方式进行，其对称性会更高些。如在 CAB 的堆垛中 A 处是一对称中心 $\bar{1}$，C 与 B 以 A 为对称中心呈倒反关系；在所谓 $6H$ 的…$ACBABC$ (A)…堆垛中（见下文）A 层为一与 c 轴正交的对称平面 $1/m$；在六角密堆结构的 $ABAB$ 堆垛中，在 C 位置处有一平行于 c 轴的螺旋轴 6_3。把 $\bar{1}, 1/m, 6_3$ 添加到 $P3m$，$R3m$ 中去共得到八个空间群：

$$P3m1,\quad P\bar{3}m1,\quad P\bar{6}m,\quad P6_3mc,\quad P\frac{6_3}{m}mc,$$
$$R3m1,\quad R\bar{3}m1,\quad F\bar{4}3m.$$

$F\bar{4}3m$ 具有面心立方点阵，密排层沿体对角线的三次轴方向堆垛的方式只有 ABC…或 ACB…两种可能，如不计入 $F_{\bar{4}3m}$，则有七个空间群，这是所有六角密排层堆垛结构可能有的全部空间群。但是，就点阵而言仅有二种，前五个空间群对应六角点阵，后三个对应菱面体点阵（面心立方点阵也可以看作是菱面体点阵）。

这种堆垛结构可用一些符号表示，其中常用的有 Ramsdell 符号及 Жданов 符号。在 Ramsdell 符号中分别用大写英文字母 H，R 表示堆垛结构所属的点阵或堆垛类型是六角还是菱面体，字母前边写出单胞内包含的堆垛层数。如 $6H$ 代表该结构是六角堆垛类型（点阵），单胞内有 6 个密排层。这一符号的优点是简洁明了的给出了堆垛类型和层数，缺点是未给出具体的堆垛顺序。在 Жданов 符号中用一对对的数目字表示堆垛顺序，并规定按 ABC…顺序堆垛为正确排列，反之按 ACB…顺序堆垛为错排列。第一个数字代表正确排列的层数，第二个数字代表其后的错排层数；再接下去的正确排列层数用第三个数字代表，错排的层数用第四个

数字代表，如此继续下去，直到整个单胞中的层数都已包括在内（对 R 型堆垛仅写出单胞的三分之一的堆垛顺序，其他三分之二与此相仿，只不过层的原点不同而已，因此，把这个顺序用括号括起来再加一脚标 3）。如（3,3）代表 $A^+B^+C^+A^-C^-B^-(A)$ 的 $6H$ 结构，$(3,2)_3$ 代表 $A^+B^+C^+A^-C^-B^+C^+A^+B^-A^-C^+A^+B^+C^-B^-(A)$ 的 15 R 结构。在层数较高时这种符号不如 Ramsdell 符号简便，但由于它可以反映具体的堆垛方式，常和 Ramsdell 符号并用。还有其他一些表示法，各有优缺点，较不常用，可查阅国际X射线晶体学表（卷Ⅱ）及文献[1]。

密排长周期结构均可通过在 L 层的 $ABCABC\cdots$ 排列中引入 p 个错排而形成。显然，如有 p 层错排，就需要有 p 层正确的排列抵消错排的作用，因此当 $L-2p=3n$（n 为整数）时，第 1 层与 $L+1$ 层有相同的 A，B 或 C 位置，形成 H 型堆垛。而当 $L-2p=3n\pm1$ 时，第 1 层，第 $L+1$ 层及第 $2L+1$ 的位置均不相同，而第 1 层与第 $3L+1$ 层的位置相同，形成 R 型堆垛，一个周期内的层数是 $3L$。一般把 $3n+1$ 时形成的堆垛叫正（Obverse）R 型堆垛，$3n-1$ 时形成的堆垛叫反（Reverse）R 型堆垛。顺便指出，这两种名称并不是指二种堆垛结构，而是对同一堆垛结构用相差 60° 的二个坐标系来描述的结果，或者反之，用同一坐标系描述相差 60° 的同一堆垛结构的二个晶体，这里相差 60° 均指围绕 c 轴旋转而言。

过去人们对具有层状结构的 SiC，ZnS，CdI_2 等化合物中密排层的长程有序排列进行过详细的研究[1-6]，近来又对金属与合金的密堆结构中由于有序化产生的长程有序开展了不少工作[6-10]。下面着重讨论多层结构的电子衍射图的特征。

9.2.2 密堆结构的[010]电子衍射图[1,6]

用六角坐标系描述六角密排层的多型结构及其电子衍射图甚为方便。此时，A原子的 x,y,Z 坐标为 $0,0,Z_A$；B原子为$\frac{2}{3}$，$\frac{1}{3}$，Z_B；C原子为$\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$，Z_C。在不考虑原子散射因数随散射角的缓慢变化的情况下，结构因数

$$F_{hkl}=\sum_A e^{2\pi ilZ_A}+e^{\frac{2}{3}\pi i(2h+k)}\sum_B e^{2\pi ilZ_B}+e^{\frac{2}{3}\pi i(h+2k)}\sum_C e^{2\pi ilZ_C}, \tag{9.1}$$

$\sum\limits_A,\sum\limits_B,\sum\limits_C$ 代表对 A,B,C 原子的 Z 坐标求和。

当 $\bar{h}+k=3n$（n为整数）时，上式简化为$\sum\limits_{i=0}^{N-1}e^{2\pi ilZ_i}$，它是对所有密排层的 Z_i 坐标求和，乘以共轭复数后可得

$$F^2=\frac{\sin^2(\pi l)}{\sin^2(\pi l/N)} \tag{9.2}$$

显然，仅当 l 等于单胞内的堆垛层数N的整数倍时上式不为零。亦即 $00l$ 衍射点列（以及其他满足 $\bar{h}+k=3n$ 的 hkl 点列）上只有 $l=0,\pm N,\pm 2N\cdots$ 的衍射斑点出现，其他均消光。

当 $\bar{h}+k=3n+1$ 时，(9.1)式为

$$F=\sum_A e^{2\pi ilZ_A}+e^{\frac{2}{3}\pi i}\sum_B e^{2\pi ilZ_B}+e^{-\frac{2}{3}\pi i}\sum_C e^{2\pi ilZ_C} \tag{9.3}$$

对于正菱面体点阵有

$$F=(1+e^{\frac{2}{3}\pi i(l+1)}+e^{\frac{4}{3}\pi i(l+1)})\Big(\sum_A{}' e^{2\pi i l z_A}$$

$$+e^{\frac{2}{3}\pi i}\sum_B{}' e^{2\pi i l z_B}+e^{-\frac{2}{3}\pi i}\sum_C{}' e^{2\pi i l z_C}\Big) \quad (9.3a)$$

对于反菱面体点阵有

$$F=(1+e^{\frac{2}{3}\pi i(l-1)}+e^{\frac{4}{3}\pi i(l-1)})\Big(\sum_A{}' e^{2\pi i l z_A}$$

$$+e^{-\frac{2}{3}\pi i}\sum_B{}' e^{2\pi i l z_B}+e^{\frac{2}{3}\pi i}\sum_C{}' e^{2\pi i l z_C}\Big) \quad (9.3b)$$

求和$\sum'$表示仅对单胞中总层数的前三分之一层求和。

当 $\bar{h}+k=3n-1$ 时(9.1)式为

$$F=\sum_A e^{2\pi i l z_A}+e^{-\frac{2}{3}\pi i}\sum_B e^{2\pi i l z_B}$$

$$+e^{\frac{2}{3}\pi i}\sum_C e^{2\pi i l z_C} \quad (9.4)$$

对于正菱面体点阵有(9.3b)式，反菱面体点阵有(9.3a)式。正与 $\bar{h}+k=3n+1$ 时相反，这是不难理解的。如前所述，正，反菱面体仅仅相差60°，而菱面体的[001]轴又是三次旋转轴，因此正菱面体的 $\bar{h}+k=3n+1$ 点列与反菱面体的 $\bar{h}+k=3n-1$ 点列是等价的。

由(9.2)，(9.3)，(9.4)式可看出结构因数与 h,k 无关。这说明电子衍射斑点的强度分布仅有三类，同一类点列上的斑点位置和强度分布基本相同。因此研究这种长周期结构只需考虑包含这三类点列的[010]电子衍射图即可。此外在计

算衍射斑点强度时只需计算例如 $10l$ 点列上相当于一个密排层间距的倒易长度内的各衍射斑点的强度即可. 这一方面是因为在电子衍射的小角度范围内忽略掉衍射强度的几何因数与吸收因数后衍射斑点强度具有周期性，一方面电子衍射图一般都有对称中心. 对称中心的存在使得 $10l$ 的衍射与 $\bar{1}0\bar{l}$ 衍射强度相等，而衍射斑点强度的周期性又使 $\bar{1}0\bar{l}$ 衍射与 $\bar{1}0(\bar{l}+N)$ 衍射强度相等，因此计算了 $10l$ 点列上各衍射斑点强度后，$\bar{1}0l$ 点列上各衍射斑的强度也就知道了.

根据(9.3a)式可知，仅当 $l=3n-1$ 时结构因数不为零，(9.3b)式表明当 $l=3n+1$ 时结构因数不为零。这说明对于正菱面体堆垛，其 $\bar{h}+k=3n+1$ 点列上，$l=3n-1$ 的衍射斑点出现；$\bar{h}+k=3n-1$ 点列上 $l=3n+1$ 的衍射斑点出现，其余均消光. 这正是用六角点阵描述菱面体点阵衍射出现的条件 $(\bar{h}+k+l=3n)$. 如 $10l$ 点列上仅保留…101，104，107，…；$\bar{1}0l$ 点列上保留…$\bar{1}02$，$\bar{1}05$，$\bar{1}08$，…. 反菱面体的消光规律正与上相反.

以下通过几个简单例子说明长周期结构电子衍射图的几何特征。我们从面心立方点阵中沿 [111] 方向 (111) 面的 $ABCABC\cdots$ 排列出发，讨论每隔 L 层引入一个（或多个）层错界面产生的密堆结构及其电子衍射效应. 如上所述，只需分析[010] 电子衍射图中 $\bar{1}0l$，$00l$，$10l$ 三个点列上衍射斑点的"分裂"现象即可(以下皆用六角坐标系描述).

$L=1$

如果在 $ABCABC\cdots$ 的顺序中每一层都引入一个层错，结果是 $ACBACB\cdots$ 的堆垛. 显而易见，这并不是新的排列方式，而是 $ABCABC\cdots$ 的逆顺序排列，二者互为孪晶. 正点阵有孪晶关系，倒易点阵也有孪晶关系. 图 9.3a 中的圆点表示基体的[0$\bar{1}$0]电子衍射图中的衍射斑点，圆圈表示孪晶的

衍射斑点，二者以[001](即面心立方的[111]三次轴)为孪晶轴呈二次旋转对称关系. 基体与孪晶有相同的点阵，只不过取向不同而已. 前者满足 $L-2p=1$，后者满足 $L-2p=-1$，都属 R 型堆垛，单胞内含 3 个密排层，故用 3 R 或分别用 $(1,0)_3$，$(0,1)_3$ 表示之，这与面心立方点阵是夹角为 60° 的简单菱面体点阵相一致. 根据前述消光规律，它们的 $00l$ 衍射点列上仅保留…003,006,…等斑点. 对于正菱面体（ABC

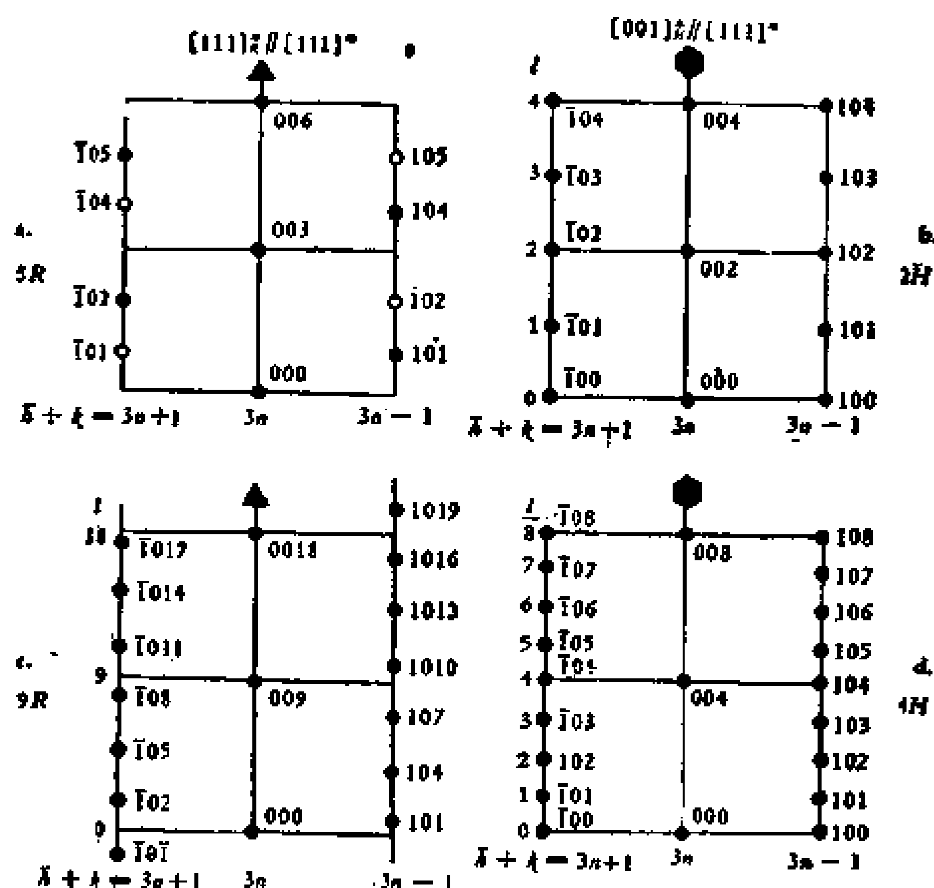


图 9.3 密堆结构的[0$\bar{1}$0]电子衍射图

$ABC\cdots$)，其 $\bar{h}+k=3n-1$ 的点列仅保留 $l=3n+1$ 的斑点，如…101,104,…等；$\bar{h}+k=3n+1$ 点列保留 $l=3n-1$ 的斑点，如…$\bar{1}02$，$\bar{1}05$，…等. 反菱面体($ACBACB\cdots$)的消光情况正好相反($h+\bar{k}+l\neq3n$ 者消光)，不消光的衍射为…102,105,…以及…$\bar{1}01$，$\bar{1}04$…等.对于 3 R 堆垛，中心斑点

列$(00\,l)$两旁点列上的斑点不处在等高线上，一侧处于 000与003 间的$\frac{1}{3}\left(\text{或}\frac{2}{3}\right)$层线上，另一侧出现在$\frac{2}{3}\left(\text{或}\frac{1}{3}\right)$层线上，如图 9.3 a所示. 这是$R$堆垛类型的特征，它与$[001]^*$是三次旋转轴相对应. 菱面体点阵$R$的倒易点阵仍是菱面体点阵，从这个角度也可以理解为什么衍射斑点分别排列在 0 ，$\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$层上.

$L=2$

每两层引入一个错排层就会产生$ABAB\cdots$的堆垛顺序，单胞内有两个密排层，这正是六角密堆结构，满足$L-2p=0$的条件，堆垛符号是 2 H或(1,1)。六角密堆结构的消光条件是$\bar{h}+k=3n$，l为奇数. 因此$00l$衍射点列上仅保留l为偶数的斑点，对于$\bar{h}+k=3n\pm1$的点列无限制，因此它们处于等高线上，这是H型堆垛的特征，这与$00l$方向具有六次旋转轴(包含有 2 次轴)特性相一致(在H型堆垛中有一类结构，其$00\,l$方向是三次轴，$[0\bar{1}0]$电子衍射图中的衍射斑点仍然处在等高线上，但其强度不相等，故与三次轴不矛盾)，$[0\bar{1}0]$取向电子衍射图如图 9.3 b 所示. 相对于$ABCABC\cdots$的$[0\bar{1}0]$电子衍射图而言，在 000 与 003 范围内$10l$点列出现了二个衍射斑点，亦即由于层错$L=2$周期的调制，原来的一个衍射斑点在调制方向一分为二。

$L=3$

每三层引入一个错排层的结果是$ABC|BCA|CAB(A)\cdots$，排了 9 层才复原，因此单胞内共有$3L=9$层. 可以把它看做是由两个层错分割开来的三个亚单元，每个亚单元内的堆垛顺序都是三个正确的排列，而相邻单元间由于层错引入的位移而有位相差$2/3\,\pi$，这三个亚单元的相对位置与最简单的

A,B,C 顺序相同. 这种堆垛满足 $L-2p=1$ 的条件，故为 R 型堆垛，记为 $9R$ 或 $(2.1)_3$。根据(9.2)式，对 $\bar{h}+k=3n$ 点列，仅存在···009,0018,···等衍射斑点。对 $\bar{h}+k=3n\pm1$ 点列，依(9.3—9.4)式可知仅保留···101,104,107,···;···$\bar{1}02$, $\bar{1}05$,$\bar{1}08$,···. 由此可得出 $9R$ 的[$0\bar{1}0$]电子衍射图（图 9.3 c). 在（图 9.3 中 000 与 009 这个单位距离内出现了三个 $10l$ 斑点，这说明当层错界面的周期 $L=3$ 时，原来的衍射斑点在调制方向分裂为 3，间距是 1/3. 在 $\bar{h}+k=3n+1$ 与 $\bar{h}+k=3n-1$ 的两类点列上，斑点并不分布在等高线上，而是分别在 1/3 L 的整数倍的地方.

$L=4$

每四层引入一个错排层的结果是 $ABCA|CABC|BCAB(A)$···或写为 $ABABCACABCBC$···，显然可用 $12R$ 或 $(3,1)_3$表示. 以四层为一亚单元，亚单元间的堆垛是 A,C,B 顺序，属于反菱面体. 其[$0\bar{1}0$]电子衍射图与 $9R$ 相似，只不过由于 $L=4$，单位距离内有 4 个斑点，间距是 1/4 单位，高度在 1/12 的整数倍处，依(9.3—9.4)式，$10l$ 点列中出现···102,105,···；$\bar{1}0l$ 点列中出现···$\bar{1}01$,$\bar{1}04$···，与正菱面体恰好相反.

如每四层引入 2 个错排，则形成 $ABACABAC$···结构，它满足 $L-2p=0$ 的条件，属于 H 型堆垛，一个周期内有四层，故为 $4H$ 或(2,2). 根据(9.2),(9.3),(9.4)式可得出如图 9.3 d 所示的[$0\bar{1}0$]电子衍射图. 衍射斑点分裂为 4，且分布在等高线上，而且等高线上的斑点强度亦相等. 尽管每四层引入的错排数是 2，但衍射斑点仍分裂为 4. 结合以上引入 1 个错排层时斑点分裂数目规律说明对衍射斑点分裂起主导作用的是引入层错时的周期 L，而不是每周期内引入的层错数目.

对L值更大的情况，可将上述规律推广，综述如下：

(1) 对于 $\bar{h}+k=3n$ 的点列，如 $00l$ 点列，原来的面心立方点阵的衍射斑点不分裂，第一个衍射斑点是 $00L$ (H 堆垛)或 $003L$(R 堆垛)。

(2) 对于 $\bar{h}+k=3n\pm1$ 的点列，原来的衍射斑点分裂为L个，彼此相距 $1/L$ 个单位间距(按菱面体点阵标定，原来的000至003斑点间的距离，与两个密排层间距的倒数相当)。对于H型长周期结构，分裂的斑点分布在等高线上；对于R型，分裂的斑点在$\bar{h}+k=3n\pm1$点列上的高度不同，与有相同L的H型的分裂斑点相比，分别向相反方向位移 $1/3L$ 单位间距。

当L的数值增大，同一 Ramsdell 堆垛符号可以有许多种多层结构，如$6H$可以是$ABCACB$，也可以是$ABCBCB$，它们对应不同的 Жданов 堆垛顺序。虽然它们有相同的堆垛类型及层错周期，因此倒易阵点有相同的几何配置，但由于堆垛顺序不同，各阵点相对应的结构因数并不相同。因此这两种$6H$结构有相同的衍射斑点分布，但强度有所不同。反之，我们可以从衍射斑点的几何分布得知有关堆垛类型及密排层的周期，从衍射斑点的强度推算密排层的具体堆垛顺序(见9.2.3节)。

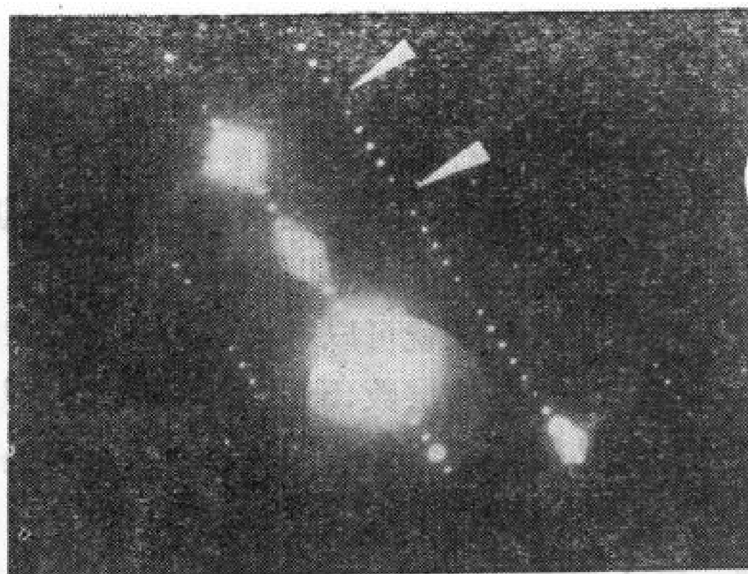
应当指出，这里讨论的主要是密排层沿[001]方向的排列和衍射斑点在 $[001]^*$ 倒易方向的分布特征之间的关系，并未涉及到密排层内的原子分布，符号R及H仅代表密排层的堆垛类型。如果密排层上原子是同类的，或异类原子的无序分布，点阵类型与密排层堆垛类型相同。如果不是这样，点阵类型还决定于密排层上异类原子的有序分布，这将反映在[001]电子衍射图中的衍射斑点的分布上(见9.3节)。

9.2.3 SiC 多型体的电子衍射分析[11]

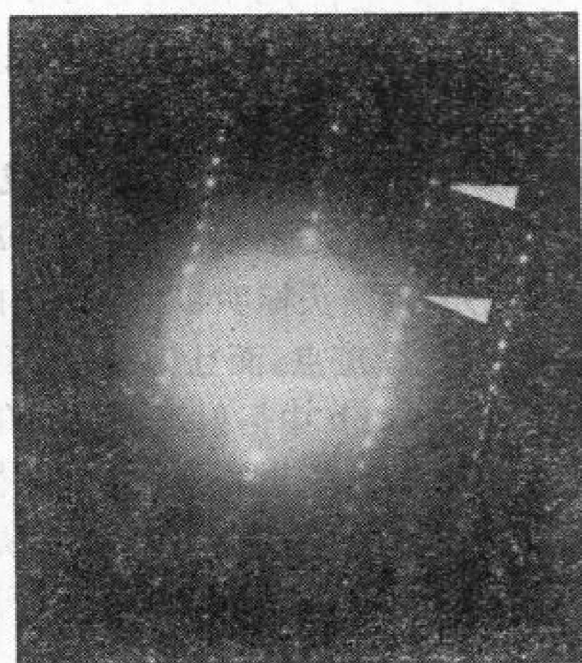
从上节讨论可以看出，电子衍射是研究长周期结构的有力工具. 在层数不高的情况下，即使不进行衍射强度的分析，仅从衍射斑点的分裂特征就可以非常简便迅速地得知有关堆垛类型及单胞内密排层的层数. SiC是一种典型的由密排层堆垛而形成的层状晶体，硅原子和碳原子由共价键紧密结合在一起，组成一个层状单元. 两个层状单元的间距 $d_1=2.51$埃，相应的倒易距离是 $r_1^*=1/d_1$。根据层的堆垛方式不同，可以生成类型繁多的多型体，最常见的多型体是 6H，15R，4H，21R 等，迄今已发现的一百多种多型体大都可以看作是由这些多型体衍生出来的[2]。

图 9.4 a 与 9.4 b 是将工业用 SiC 研磨成粉制成电镜试样拍摄的[010]电子衍射图。通过原点的是 $00l$ 点列，两侧分别是 $10l$ 及 $\bar{1}0l$ 点列，用箭头标明相当于 r_1^* 的距离. 在图 9.4 a 中这个距离内有6个斑点，而且排在等高线上，因此它是 6H 结构的衍射图. 图 9.4 b 中衍射斑点不处在等高线上，在相当于 r_1^*的距离内有 5 个斑点，故为 15 R 结构. 显然，$00l$ 点列上出现的强衍射斑点是允许的衍射，分别是 6H 的 006衍射及 15 R 的 0015 衍射，其他弱衍射斑点是属于应消光的衍射，由于多次衍射效应也有一定的强度. 同理，6 H 的 100 及 106(以及$\bar{1}$00，$\bar{1}$06)消光衍射斑点也出现在图 9.4 a 中，不过强度较弱.

当多型体的层数较多时，由于衍射斑点密集及测量精度所限，无论是在相当于 r_1^* 范围内的斑点个数，还是它们是否分布在等高线上，都不易肯定. 在这种情况下，一方面通过观察衍射斑点强度分布的周期性，初步判断衍射斑点分裂个数



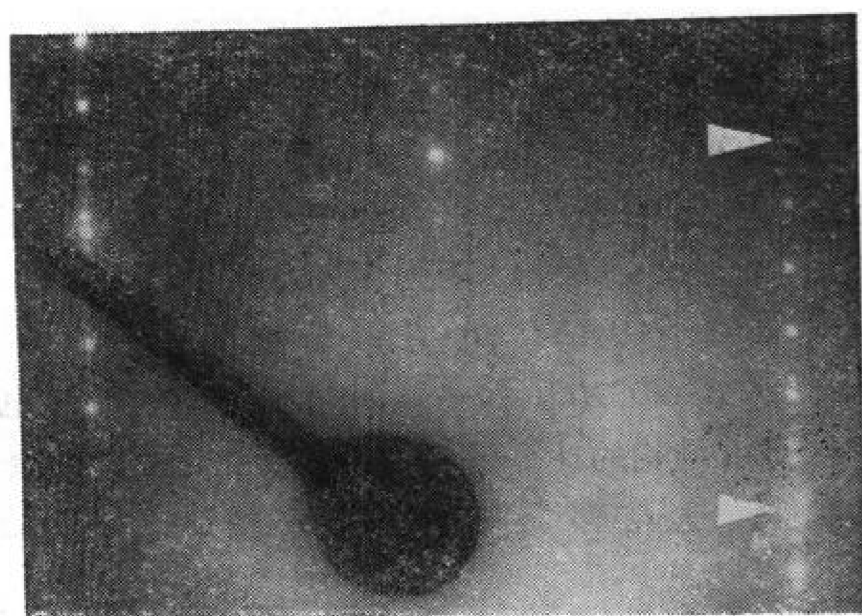
a. $6H$的[010]衍射图



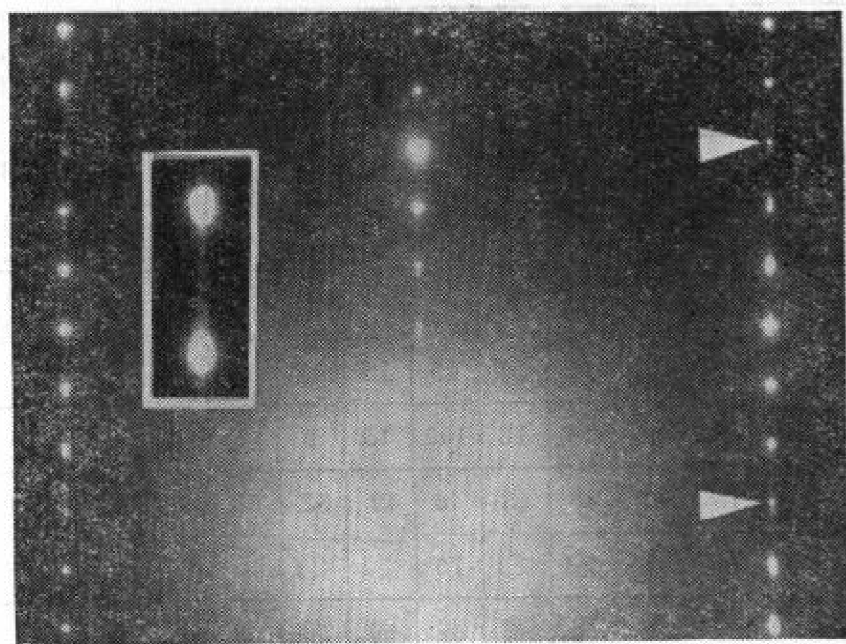
b. $15R$ 的[010]衍射图

图 9.4 两种常见SiC的电子衍射图

即层数 L,另一方面可根据一些结构模型进行强度计算,以确定其堆垛类型和结构. 图 9.5 a 是将升华法制得的 SiC 试样研磨后进行电镜观察拍摄到的[010] 电子衍射图. 在用箭头标明的相当于 r_1^* 的范围内有 23 个衍射斑点(在两个强衍射



a.



b.

图 9.5　69 R(a)与 147 R(b)的[010]电子衍射图

斑点之间一般有 3 个衍射斑点，但在个别地方仅有 2 个，合计为 $6\times4-1=23$ 个），但不能确定它们是否处于等高线上．由此可判断错排周期内的层数 $L=23$。此时仍有 23 H 与 69 R

两种可能的类型．图 9.5 a 与图 9.4 a 所示的 6 H 多型体的[010]电子衍射图相比，强衍射斑点分布相似，由此可以假设这个多型体中可能包含较多的 6H 单元(3,3)，因此计算了堆垛方式为 $[(3,3)_3(3,2)]_3$ 的 69 R 多型体和与其堆垛序相仿的 23 $H[(4,3)(3.3)_2(31)]$ 的强度分布［前者为 $ABCACB$-$ABCACBABCACBABCAC(B)$…后者为 $ABCACBABC$-$ACBABCACBABCAC(A)$…］，列于表 9.1 中．与电子衍射图对比 69 R 结构的计算结果符合得较好，从而排除了 23 H 的可能性．这与郭常霖用X射线得到的结果是一致的[12]．

表 9.1　23 H 与 69 R 的10 l 衍射强度(相对值)与实测对比

23 H	l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	I	0	1	1	4	25	0	3	22	69	1	1	41
69 R	l	1	4	7	10	13	16	19	22	25	28	31	34
	I	<1	<1	1	8	13	3	4	53	15	4	4	100
实测 I		弱	弱	弱	中	中	弱	弱	强	中	弱	弱	最强

23 H	l	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	I	86	18	16	100	15	2	2	41	1	0	0
69 R	l	37	40	43	46	49	52	55	58	61	64	67
	I	3	<1	<1	70	<1	<1	1	20	<1	<1	<1
实测 I		弱	弱	弱	强	弱	弱	弱	中	弱	弱	弱

图 9.5 b 是另一种 SiC 多型体的[010]电子衍射图，它有两个非常明显的特征：一是它的强衍射斑点的分布与 6H 的[010]电子衍射图非常相似，从而可以肯定它也主要是由 6 H 单元构成的，而且单胞中 6H 单元的分数还要较 69 R 为多；

二是在强衍射斑点之间有为数多而弱的衍射斑点，说明L也较大。从图 9.5 b 中放大了的插图可以看出，两个衍射斑点之间一般有 7 个弱衍射斑点，有的甚至与强衍射斑点连在一起。由于个别地方有 8 个弱衍射斑点，因此在与 r_1^* 相当的范围内共有 $6\times8+1=49$ 个衍射斑点。根据$L=49$的计算结果证明，这个多型体是 147 R，其堆垛方式是$[(3,3)_7(3,4)]_3$，验证了X射线分析结果。

上述两种 SiC 多型体都可以看作是由 6 H 衍生出来的。在排了 n 个 6 H 的(3,3)单元后，在第 $n+1$ 个 6 H 单元中，一个少排了一层，一个多排了一层，它们的一般结构式分别是$[(3,3)_n(3,2)]_3$及$[(3,3)_n(3,4)]_3$。除了 69 R 及 147 R 外，还有许多属于这类结构的多型体[1,3]。此外，最近还发现了以 21 R的(3,4)单元为基的一些$[(3,4)_n(3,3)]_3$多型体[14]以及以 8 H的(4,4)单元为基的$[(4,4)_n(4,3)]_3$的多型体[13]。应当指出，密堆结构中层错是经常存在的，有时排列顺序无一定规律可循。

用电子衍射分析研究SiC多型体的结构有下述几个优点：1. 在电子显微镜中进行选区衍射分析，所需晶体的尺寸一般很小，不过几个微米，一般都是单晶，从而避免了SiC晶体中常出现的几种多型体连生在一起的复杂情况。2. 电子衍射图相当于一个二维倒易截面，比较直观，可从其中强衍射斑点的分布，推测其结构的基本类型。3. 从[010]电子衍射图中相当于 r_1^* 范围内的衍射斑点数可以确定L，结合上述结构模型进行计算，有可能最后确定其密堆顺序。4. 可在电镜中同时进行高分辨点阵象的观察，直接得出层的堆垛顺序。即使在分辨率不是很高的情况下，也可得出有关层状结构的一些重要信息。图 9.6 是 147 R 的点阵象[16]，其中间距为 15 埃的条纹相当于一个 6 层单元 ($6d_1=15.1$ 埃)，间距稍微宽一些

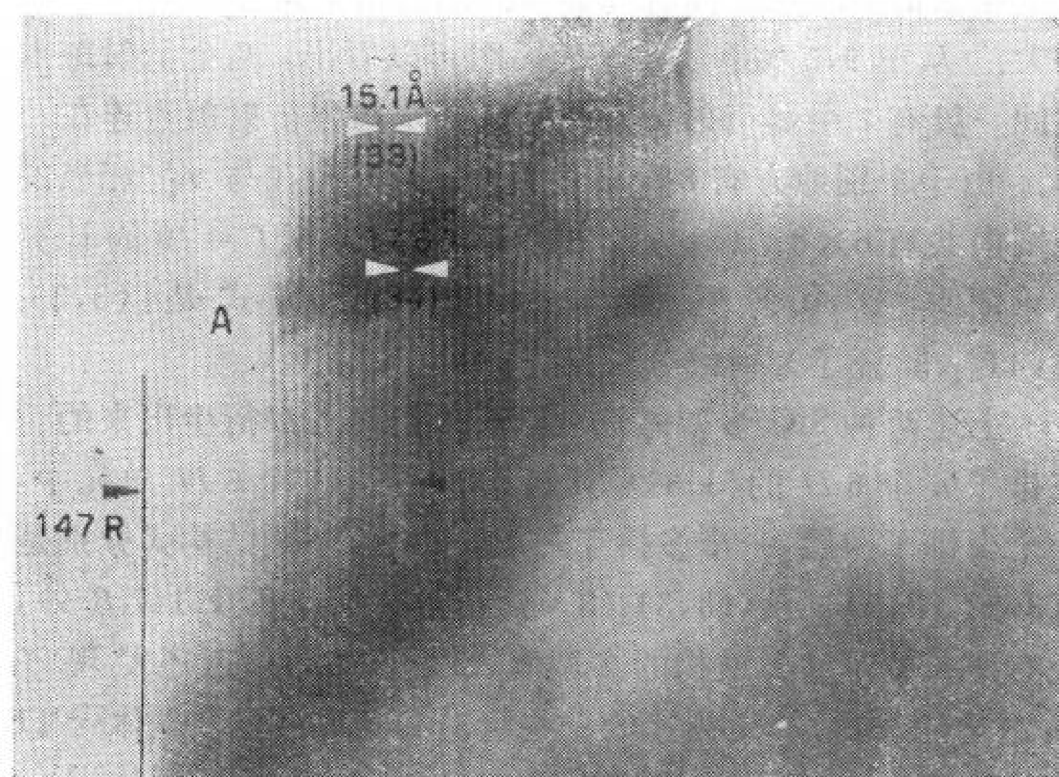


图 9.6　结构为 147 *R* 的 SiC 点阵平面像

的条纹相当于一个 7 层单元（$7\,d_1 = 17.6$ 埃），7 个 $6\,d_1$ 条纹与 1 个 $7\,d_1$ 条纹相间出现，构成一个 49 层的亚周期．从条纹的衬度差异也可以察觉到这种亚周期的存在．如果进一步提高点阵象的分辨率到 2 埃，还可以观察到层的堆垛的细节[16]．

应当指出，电子衍射分析也有其弱点，由于动力衍射效应较强，一则大多数禁止衍射都出现在衍射图中，二则准确计算衍射强度也比较困难，不能象 X 射线结构分析那样将实测的强度与计算数值进行定量的对比．尽管如是，用电子衍射方法，特别是与高分辨电子显微象结合起来，分析微小晶体特别是局部区域的晶体结构，还是很有用的．关于用电子衍射确定晶体结构的特点将在第 10 章中进一步阐述．

9.3 有序长周期结构

9.3.1 有序密排层与有序结构

我们在9.2节讨论密排层的堆垛顺序时，没有考虑密排层内各式各样的可能排列。当密排层中有不同元素的原子存在时，我们就需要考虑它们的有序分布以及由此而产生的衍射现象。

在固溶体中已经发现有许多种超点阵或超结构，同类原子尽可能避免直接接触，因此不同元素的原子占据不同的亚点阵位置。如$AuCu_3$在无序的情况下，金原子与铜原子混乱地分布在面心立方点阵中的四套简单立方点阵位置上（图9.7 a）。在有序化后，金原子占据其中一套简单立方点阵位置，铜原子占据其余三套简单立方点阵位置。这样，每一个金原子的最近邻都是铜原子(图9.7 b)。有序化的结果使得$AuCu_3$失去面心立方点阵的平移对称特征（原来的面心立方点阵中的四个阵点不再是等效的)，而具有简单立方点阵的平移对称关系。因此，原来属于面心立方点阵的系统消光，如h,k,l为奇偶混合的衍射，都在衍射图中出现(比较图9.7 c及d)，一般称之为超点阵衍射。平移对称关系的改变有时还表现为点阵常数的增大，在原有点阵的周期上叠加一个新的更长的周期。显然，这也会产生一些原来不存在的所谓超点阵衍射，与基体的衍射相比，超点阵衍射是相当弱的。

在化合物中，同类原子避免直接接触的现象更为普遍[7]。在一个由M及X两个元素组成的二元化合物中，如M与X的原子数目比小于1:2时，就不可能完全避免M原子间在一个密排层内的直接接触。图9.8 a是成分为MX_2的有序密

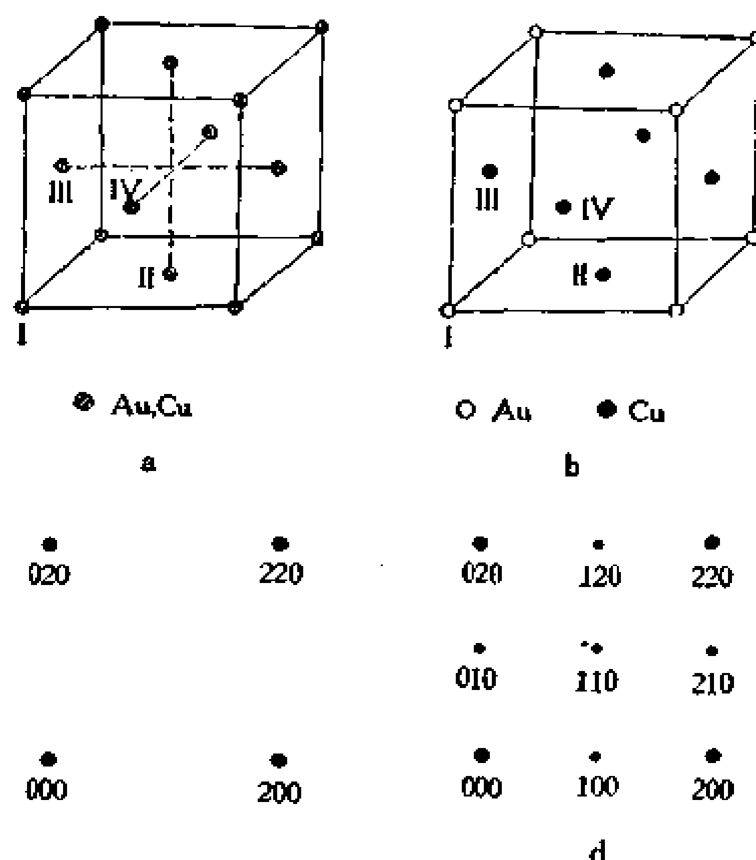


图 9.7　无序固溶体(a)，有序 $AuCu_3$ 的单胞(b)及相应的[001]电子衍射图(c,d)

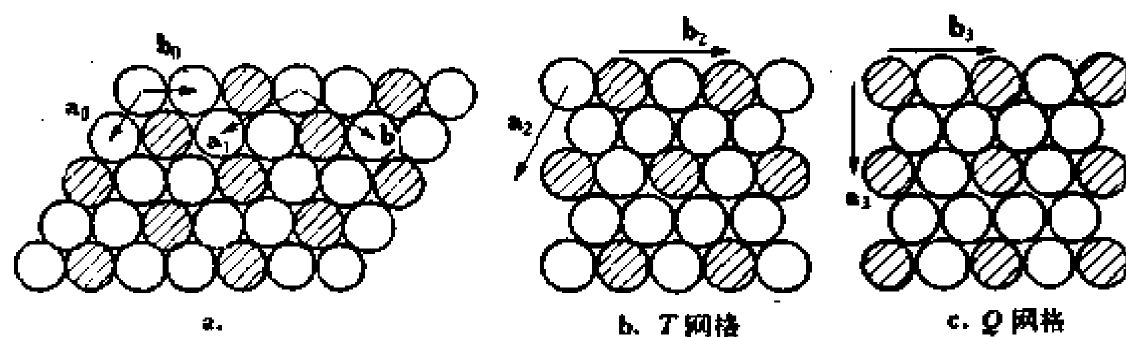


图 9.8　成分为 MX_2(a)及 MX_3(b,c)的有序密排层
M 原子；X 原子

排层的示意图，每个 M 原子被 6 个 X 原子包围，M 原子间无最近邻关系．但是当这样的有序密排层堆垛在一起时，由于 MX_2 层中无三个 X 原子构成的空隙，因此上一层中的M原子不可避免地要与下一层中的一个同类原子接触．换句话说，在 MX_2 有序密排层中，尽管 M—M 最近邻关系在这个二维平面内不存在，但却在三维空间中出现．只有进一步增高 X 的分数到 M 与 X 的原子数目比达到 1:3 时，才能在完全有序的情况下，使一个 M 原子的 12 个最近邻都是 X 原子．图 9.8 b 及 c 是 MX_3 有序密排层的示意图，无论哪一种情况，每个 M 原子的最近邻都是 X 原子，而且 X 原子都是三个三个地聚集在一起．上一个密排层的 M 原子坐落在这三个 X 原子的空隙中，如此继续堆垛下去，就构成一个无 M—M 最近

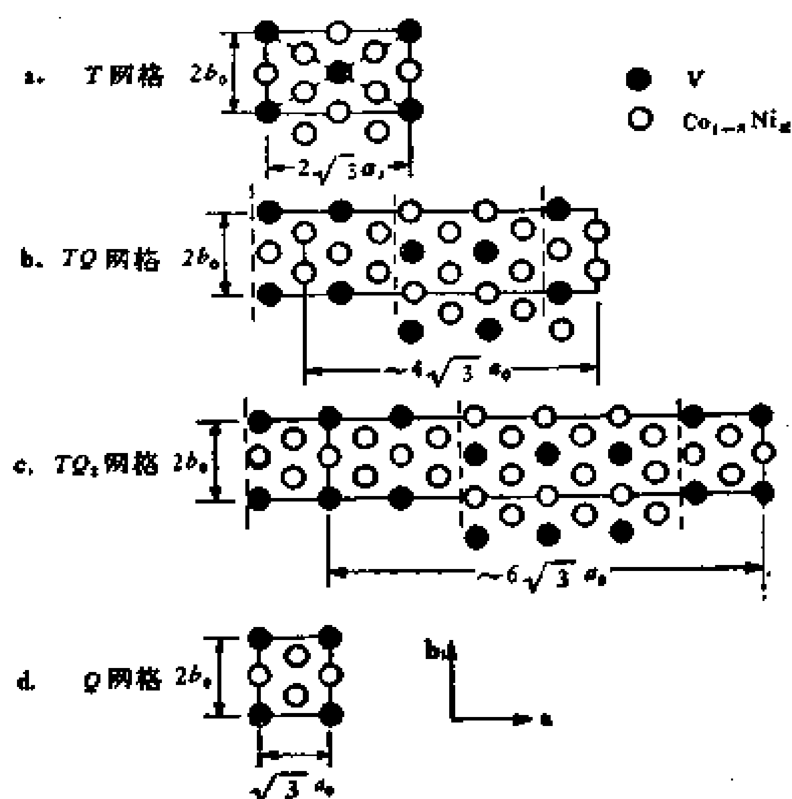


图 9.9　四种结构的密排面网格，图中竖直点线表示反相畴界面．a_0 与 b_0 是无序时初基平移矢量的长度

邻关系的三维有序结构．由此可见，成分为 MX_3 或 X 含量更高的化合物容易形成三维有序结构．

在密排层内不同元素原子的有序分布改变了原有的平移对称关系．在无序的情况下，密排层内的初基平移矢量是 a_0 及 b_0，而在有序化后分别为 $a_1,b_1;a_2,b_2;a_3,b_3$（见图 9.8）．显然，点阵平移矢量的长度增加，每个平面单胞内的原子数目增多，不同原子分别处在几套平面亚点阵上．不仅如此，旋转对称关系也可以改变．在图 9.8 a 及 b 中，平面点阵仍显示 6 次旋转对称关系，构成六角网格 T，而在图 9.8 c 中则只有 2 次旋转对称，构成矩形网格 Q（文献中常用 Beck 符号 R 表示[7]，容易与 Ramsdell 的密堆符号 R 混淆，因此改用 Q）．T 及 Q 是 MX_3 密排层的两种基本网格，由它们可以组成更复杂的有序密排层，如 TQ，TQ_2（见图 9.9），TQ_4 等，这将在下节中结合电子衍射图的特征进行讨论．

9.3.2 有序结构的[001]电子衍射图

有序结构的[001]电子衍射图可以给出有关密排层中不同类原子有序分布的重要资料．图 9.10 a 是 T 有序密排层的电子衍射图，衍射斑点仍呈六次对称分布，但由于点阵常数加倍，无序的 100，010 等基体衍射斑点的指数变为 200，020 等，此外还有新的超点阵衍射 100，010，110 等出现．有序密排层 Q 的电子衍射图中也出现许多超点阵衍射，但是衍射斑点不再满足 6 次旋转对称关系，而呈矩形网格（图 9.10 b）．这些超点阵衍射是比较容易理解的，密排层中的有序产生新的点阵平移对称，在基体点阵的周期上又叠加了一些新的更长的周期，这就会在这个方向上出现一些新的比较弱的超点阵衍射．反之，从这些弱衍射的位置可以估算有序密排层的

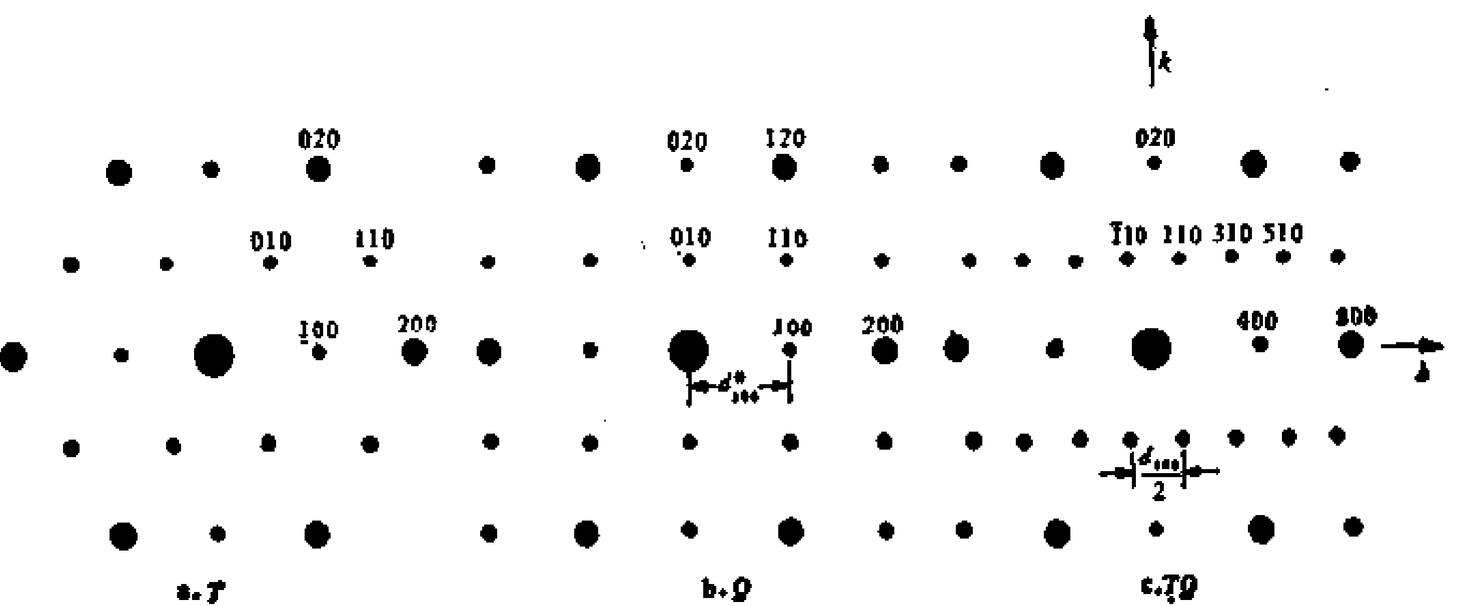


图 9.10 T,Q及TQ有序密排层状结构的[001]电子衍射图[18]

结构.

从图 9.9 b 可以看出,TQ 有序密排层在 **a** 方向较 Q 密排层加长了 4 倍，但是它的电子衍射图(图 9.10 c)中的超点阵衍射的数目却远较预期为少. 除了 k 为偶数的衍射点列与 Q 密排层中一样，数目并未增多外，就是 k 为奇数的点列也只一分为二，并未增多 4 倍. 反相畴结构的这种超点阵衍射图与 R 密堆结构的电子衍射图很相似，后者的 $\bar{h}+k=3n$ 的衍射点列不分裂，而 $\bar{h}+k\neq 3n$ 的点列中由于系统消光也只有 1/3 的衍射斑点出现. 下面我们用与 9.2.2 节类似的方法说明反相畴结构的电子衍射特征.

TQ 密排层可以看作是在 Q 密排层中每隔两个单胞就在 **b** 方向上有 1/2 点阵矢量平移，经过两次平移后又复原. 因此在 **a** 方向每隔 $L=2$ 个单胞引入一个 **b**/2 位移就会引入一个 $L=2, N=4$ 个单胞的长周期. 经过位移的 $L=2$ 个单胞与未位移的 $L=2$ 个单胞在 **b** 方向的位相差是 180°，所以称之为反相畴结构(APD: Anti-Phase Domains)，在反相畴界面两侧有两个位相不同的相畴.

TQ 密排层可以看作是(100)层在 **a** 方向的一维有序堆垛. 以图 9.9 的$V(Co,Ni)_3$为例，含钒的原子层与不含钒的原子层相间排列. 先考察含钒的原子层，其 y 坐标为 0 的称为 0 层，$y=\frac{1}{2}$的称为 C 层. 仿(9.1)式有

$$F_{hk0}=(f_V+e^{-\pi ik}f_{Co,Ni})\left(\sum_0 e^{2\pi ihx_0}+e^{\pi ik}\sum_C e^{2\pi ihx_c}\right),$$

当 $k=2n$，简化为

$$F^2_{hk0}\propto\frac{\sin^2(\pi h)}{\sin^2(\pi h/N)}.$$

换句话说，仅当 $h=0,\pm N,\pm 2N$时 $|F_{hk0}|$才不为零. 对于不

含钒的原子层，一个长周期内的 $N=4$ 层都有相同的位置，就有如 $N=1$ 层一样，不因上述位移产生超点阵衍射. 因此对 $k=2n$ 的 $hk0$ 衍射而言，只有 $h=0, \pm N, \pm 2N\cdots$ 的 400，800，020 等衍射出现，它们分别相当于 Q 密排层中的 100，200，020 等衍射.

当 $k=2n+1$ 时，上述消光条件不成立. 但是反相畴的 b/2 位移使 TQ 密排层中出现新的 C 心点阵平移对称关系，因此 $h+k=2n+1$ 的衍射都消光. 在 $k=2n+1$ 的点列中，只有 h 为奇数的衍射出现（在 $k=2n+1$ 时，$F_{hk0}\propto(1-e^{2\pi ih/2})$，也可得出上述结论）. Q 密排层原有的 010 衍射反而消失，而在其两侧出现了一对 110，$\bar{1}10$ 超点阵衍射，它们之间的距离是 $d^*_{100}/2$. 它们的位置从原来的 010 分别向 $\pm\mathbf{a}^*$ 方向位移了 $d^*_{100}/4$. 这里的 d^*_{100} 是 Q 密排层内 100 衍射斑点至原点的距离，相当于单胞 a 的倒易长度.

TQ_2 有序密排层可以看作是 $L=3$ 的反相畴结构（图 9.9）. 同理，$k=2n$ 的点列仍与 Q 密排层一样，$k=2n+1$ 的点列中的斑点一分为三，110 及 $\bar{1}10$ 两个衍射斑点的间距是 $d^*_{100}/3$，它们位置从原来的 010 分别向 $\pm\mathbf{a}^*$ 方向位移 $d^*_{100}/6$. 图 9.11 是在 $Ni_3(Ti_{0.5}Ta_{0.5})$ 合金中拍摄的 TQ_2 结构的电子衍射图[17]. 其他更长周期的 TQ_n 有序密排层的情况可以类推.

这种反相畴结构的 [001] 电子衍射图的特征是，如相畴在一个方向的长度包括 L 个单胞（反相畴结构的一个周期内有 $N=2L$ 个单胞），在 d^*_{100} 的范围内出现 L 个 $k=2n+1$ 的 $hk0$ 衍射，它们之间的距离是 d^*_{100}/L，110 衍射在 d^*_{100} 方向的位移是 $d^*_{100}/2L$. 对于 $k=2n$ 的 $hk0$ 衍射点列，只有 $h=0, \pm N, \pm 2N\cdots$ 的衍射出现，与无反相畴结构时无异. 这种规律与每 L 层引入一些层错的 R 密堆结构基本相似，只不

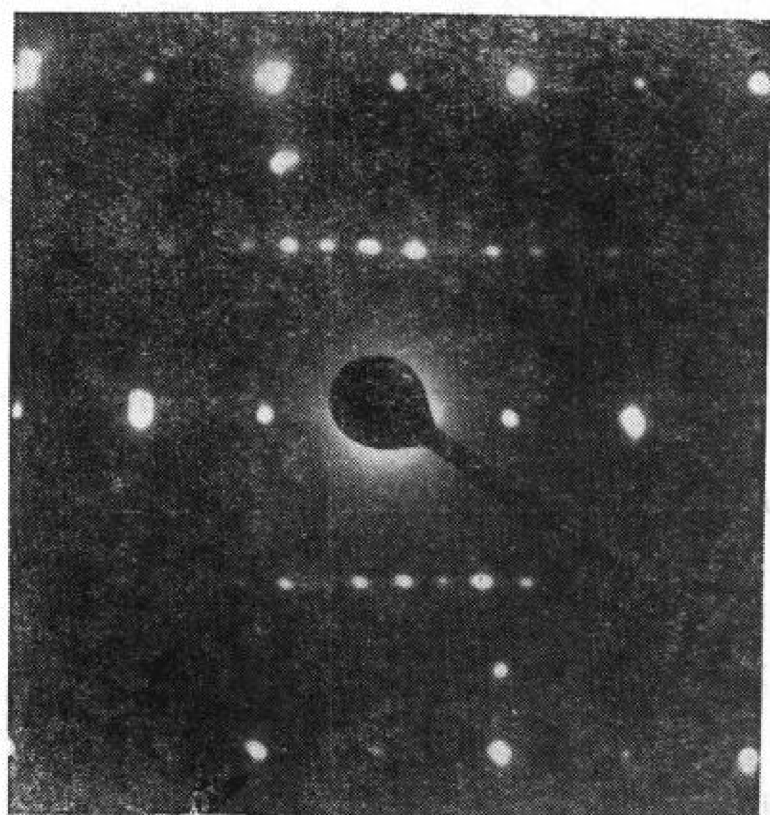


图 9.11 $Ni_3(Ti_{0.4}Ta_{0.6})$合金[001]电子衍射图

过在后者的情况下 $N=3L$。

9.3.3 Co_3V-Ni_3V 伪二元系的电子衍射分析[18]

在 9.3.1 节中已经指出，当密排层中有两种原子存在而且它们的数目是 1:3 时，有序排列可以使其中数目少的一种原子避免直接接触．密排层中最常见的有序排列是六角或三角单元 T（见图 9.8 b 及图 9.9）及矩形单元 Q（见图 9.8 c 及图 9.9）．已知 Co_3V 的结构是由三角有序密排层按 (3.3) 方式堆垛而成，属于六角晶系；Ni_3V 则是由矩形有序密排层按 (1,0) 方式堆垛而成，属于四方晶系．用电子衍射方法研究

Co_3V-Ni_3V 伪二元系，除了证明 X 射线方法已发现的 I 型超结构外，还发现了 II—VII 6 种新的超结构，用[001]及[010]电子衍射图分别确定密排层的有序结构及其堆垛顺序，结果列于表 9.2 中。

在这个伪二元系的两端分别是 T 及 Q 两种有序密排层，其堆垛方式也比较简单，前者是 6 H，后者是 3 R。加入第二组元后，有序密排层的堆垛先发生变化，前者由 6H 变为 9R，后者由 3 R 变为 6 H 及 12 R，最后都变为 2 H 六角密堆结构，但是有序密排层转变成较复杂的 TQ 及 TQ_2 一维反相畴结构。

由这个例子可以看出，有序密堆结构的变化既可以是单纯的堆垛顺序变化或单纯的密排层有序的变化，也可以是兼而有之。这还是比较简单的情况，有的合金相显示二维的长程有序，相畴的单胞数目不但较大，并且还可能不是整数，而是一个随合金成分和温度可以连续变化的数值。这显然不能理解为一个相畴内单胞的数目也不是整数。一般认为这是在长周期结构内存在有 L_1, L_2 两种相畴引起的，相畴的平均间距是 $L = \frac{n_1L_1 + n_2L_2}{n_1 + n_2}$，$n_1, n_2$ 是两种相畴的分数。至于这两种相畴是混乱分布还是有一定规律可循，目前仍无定论。

相畴研究之所以受到重视，特别是用电子衍射分析和薄膜电镜技术观察相畴的结构，主要是因为相畴是一系列畴结构中了解得比较透彻的一种。除了相畴外，还有磁畴，电畴，超导体中的畴结构，甚至电子的有序分布也会使晶体中产生畴结构。这些长周期畴结构也会产生衍射斑点分裂的现象[17,18]。除了由点阵平移对称引起的反相畴外，还会有点对称（旋转，反映镜面或反演中心[19]）引起的取向不同的相畴。显然，畴结构的研究对固体物理和单晶材料是非常重要的。

表 9.2 Co_3V-Ni_3V 伪二元系中的长周期有序结构[114]

超结构类型	Ni_3V的分数	有序密排层符号	Жданов堆垛符号	密排层堆垛顺序	晶系	点阵常数			
						a	b	c	β
Co_3V	0—0.20	T(三角)	(3, 3)	*ABCACB*	六角	$2b_0$	—	$6c_0$	—
Ⅰ	0.25—0.60	T	$(2,1)_3$	*ABCBCACAB*	六角	$2b_0$	—	$9c_0$	—
Ⅱ	0.66—0.72	T	(1, 1)	*AB*	六角	$2b_0$	—	$2c_0$	—
Ⅲ	0.75—0.78	TQ			正交	$-4\sqrt{3}a_0$	$2b_0$	$2c_0$	—
Ⅳ	0.80	TQ_2			正交	$-6\sqrt{3}a_0$	$2b_0$	$2c_0$	—
Ⅴ	0.80	Q			正交	$\sqrt{3}a_0$	$2b_0$	$2c_0$	—
Ⅵ	0.84—0.88	Q	$(3,1)_3$	*ABABCACABCBC*	单斜	$\sqrt{3}a_0$	$2b_0$	$12c_0$	91°
Ⅶ	0.90—0.96	Q	(3, 3)	*ABCACB*	正交	$\sqrt{3}a_0$	$2b_0$	$6c_0$	—
Ni_3V	0.97—1.0	Q(矩形)	(1, 0)	*ABC*	四方	$\sqrt{2}a_0$	—	$2\sqrt{2}a_0$	—

9.3.4 非保守性位移产生的长周期结构

在上节讨论的长周期有序结构中，相畴间的位移就在反相畴界面上，这种位移只牵涉到原子位置的移动，而不涉及成分的改变，因此是一种保守性位移．当位移不在畴界面上时，它在畴界面上的切变分量的作用与上述保守性位移相同，而在畴界面法线方向的分量牵涉到物质的流动，如移去一层或插入一层原子或离子．这种位移是一种非保守性位移，它不但改变晶体内部的结构，还改变晶体内部的组成，尽管这种成分变化仅限于畴界面处．显然，非保守性位移不能通过简单的切变完成，它必须包括原子或离子的扩散．

氧化物晶体常出现偏离正常化学计量的现象，如 TiO_2（金红石）在还原气氛中的化学式是 TiO_x（x 是可变的），一般称之为非化学计量，过去认为这种非化学计量是氧离子空位或处于间隙位置的钛离子（体积较小）造成的，但很难解释为什么氧化物的非化学计量变态很多，有的达数十种，而其化学成分和晶体结构又极为相似．近些年来用电子（还有X射线）衍射分析和透射电镜观察的结果指出，这是非保守性位移产生的长周期有序结构．下面以 TiO_x 为例说明其结构及电子衍射特征[20]．

TiO_2 的一种常见晶体结构是金红石结构（四方点阵，$a=4.594$ 埃，$c=2.958$ 埃），其(121)面上的氧离子层近似六角密排层，而处于两层氧离子间的间隙位置的钛原子也有类似的分布．因此可以认为 TiO_2（金红石）的(121)面的排列是两层氧离子夹有一层钛离子，如图 9.12 所示．如果每隔 n 个 O-Ti-O 离子层移去一层氧离子，再把它的邻近两层合上，同时在(121)面上产生一个相对位移，就得到一种新的 n 层结构，

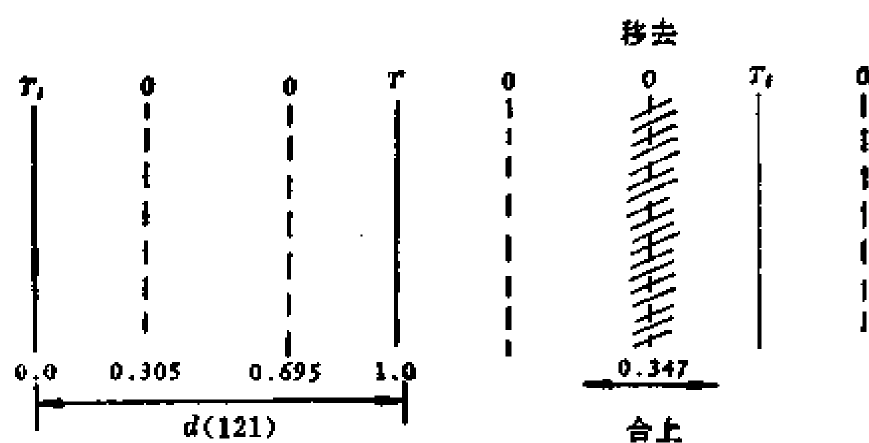


图 9.12 每 n 个 O-Ti-O 移去一层平行于(121)的氧离子层产生的 Ti_nO_{2n-1} 长周期结构

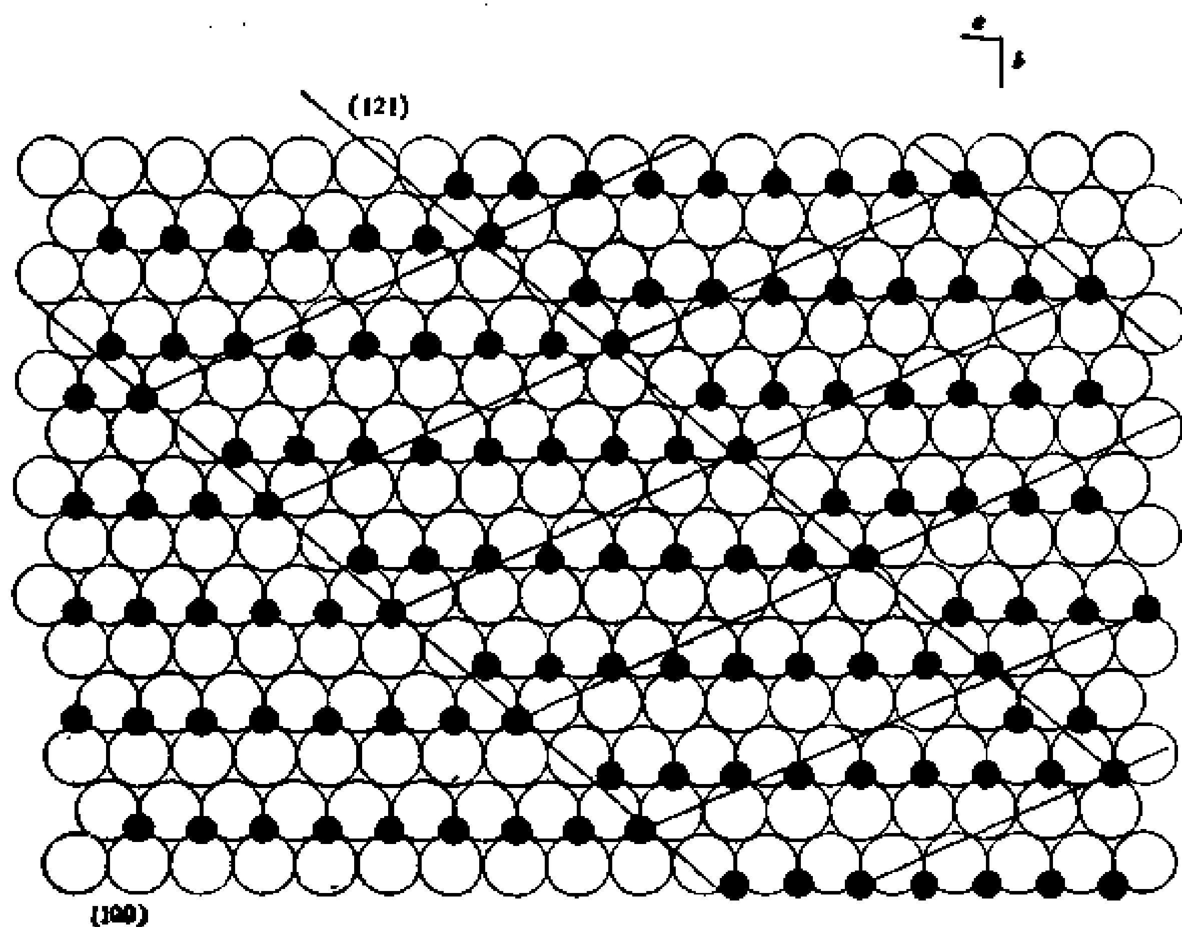


图 9.13 Ti_8O_{15} 长程序结构

它的化学式是 Ti_nO_{2n-1}。图 9.13 是 $n=9$ 的 Ti_9O_{17} 的长程序结构，每隔 9 层有一个由非保守性位移产生的界面，它的特点是移去一层氧离子，因此氧离子/钛离子比例在界面处小于 2；此外，钛离子在界面两侧有一相对位移. 移去一层氧离子相当于缩小 0.347 d_{121}，因此这种非保守性长周期结构的线性长度或周期是 $D=d_{121}(n-0.347)$，D 也就是两个界面的间距. 换句话说，在 TiO_2(121) 面原有的周期 d_{121} 的基础上又引入一个长周期 $D(D/d_{121}=n-0.347)$，因此电子衍射斑点就要在$[121]^*$倒易方向上分裂，衍射斑点间距是 d_{121}/D 个单位间距. 反之，从测量的衍射斑点间距可以计算出 n 及化学式 Ti_nO_{2n-1}或 TiO_x。表 9.3 列出了 $Ti_nO_{2n-1}(4\leqslant n\leqslant 9)$ 的化学式及 D 的试验与理论值. 除了这些 Ti_nO_{2n-1}外，还有在

表 9.3 TiO_x 中的 Ti_nO_{2n-1} 型长周期有序结构[20]

切变平面 (hkl)	n	Ti_nO_{2n-1}	TiO_x 中的 x	D，埃	
				电子衍射试验	理论
(121)	4	Ti_4O_7	1.750	6.16	6.17
	5	Ti_5O_9	1.800	7.85	7.86
	6	Ti_6O_{11}	1.833	9.55	9.54
	7	Ti_7O_{13}	1.857	11.26	11.23
	8	Ti_8O_{15}	1.875	12.95	12.92
	9	Ti_9O_{17}	1.889	14.62	14.60
(132)	15	$Ti_{15}O_{29}$	1.933	15.5±0.3	15.2
	16	$Ti_{16}O_{31}$	1.938	16.2±0.2	16.2
	18	$Ti_{18}O_{35}$	1.944	17.8±0.5	17.2
	19	$Ti_{19}O_{37}$	1.947	19.0±0.4	19.3
	20	$Ti_{20}O_{39}$	1.950	19.8±0.4	20.3
	22	$Ti_{22}O_{43}$	1.955	22.0±0.4	22.4
	29	$Ti_{29}O_{57}$	1.966	30±1	29.7
	31	$Ti_{31}O_{61}$	1.968	32±3	31.7
	36	$Ti_{36}O_{71}$	1.972	37±2	36.9

TiO_2（金红石）的（132）面上非保守性位移产生的长周期结构，也列于表 9.3 中．从D的试验值与理论值符合良好一事可以看出上述分析的可靠性，也说明了为什么 TiO_x 有这么多化学成分和晶体结构极为相似的变态．不仅有 Ti_nO_{2n-1} 型一系列长周期结构，还存在有 Ti_nO_{2n-m}（m 为正整数）型许多系列长周期结构．不但在 TiO_x中有这种结构，在 Nb_2O_5，WO_3，MoO_3 等氧化物为基的单一或混合氧化物中，也存在有大量的长周期有序结构[20]．有的是在一个方向的一维长周期结构，有的是在两个方向的二维长周期有序结构．

氧化物的结构，特别是其中的晶体缺陷，对于金属与合金的氧化以及氧化物的固体化学反应是很重要的，因为这些反应都牵涉到离子在晶体内的迁移．氧化物中长周期结构的发现与系统研究必将对此有所推进．

9.3.5 长周期结构符号

无论是密堆长周期结构还是有序长周期结构，由于其内部结构都有一定规律可循，因此可用一些数字及字母作为结构符号，把复杂的结构用一些简单符号表示．我们在讨论 SiC 多型及 VCo_3-VNi_3 的中间相的结构时，已经用过一些这样的符号，如 $147R$-$[(3,3)_7(3,4)]_3$，$2H$-TQ_2 等．这些数字与字母不仅是缩写符号而且是结构密码，因为只有找到长周期结构的内部规律，才可能用这些符号来表示密排层内的有序结构及其堆垛顺序．因此，近些年来对一些复杂的长程有序结构的研究都广泛使用这种结构符号，而电子衍射分析和点阵象的电镜观察的目的就是寻找这种符号．下面举两个例子略加说明．

陆学善与章琮[21]用X射线方法 在 AlCuNi 三元合金中

发现 8 种高层结构，即 $\tau_5, \tau_6, \tau_7, \tau_8, \tau_{11}, \tau_{13}, \tau_{15}, \tau_{17}$. 这些结构都是由有序体心立方结构沿[111]三次轴变形的结果，它们的区别在于三次轴上空位的分布不尽相同，下标的数字表明三次轴上有序体心立方单胞的数目(图 9.14)。在此基础上，Van Sande 等[22] 最近用电子衍射及点阵象的电镜观察重新研究了这个合金系，除了肯定上述的一些高层结构外，还发现

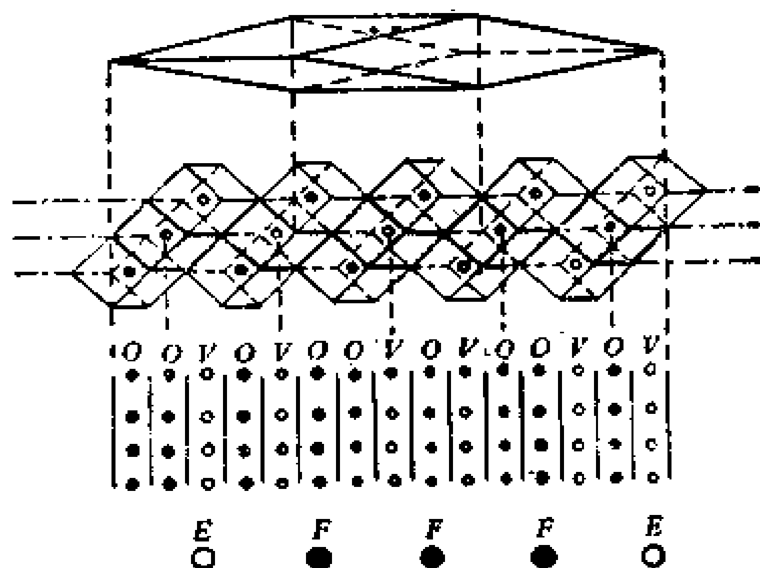


图 9.14 τ_5 结构中空位沿三次轴的有序分布及(111)面的堆垛符号示意图

了几个新的结构类型，见表9.4.表中使用了三种结构符号：一种是陆学善与章琮创导的原则，三次轴上的空位用E(Empty)表示，否则用F(Filled)表示，Cu 及 Ni 原子占据体心位置，如图 9.14 中的 τ_5 记为 $EFFFE$. 另一种符号表示体心原子层的堆垛顺序，V(Vacant)表示空位层，O(Occupied)表示由 Cu 及 Ni 原子占据层，图 9.14 中的 τ_5 也可记为 VOV OO|VOVOO|VOV OO，在这些V及O层中间还有铝原子层。正如 SiC 多型体中 R 堆垛顺序一样，菱面体点阵中的堆垛总要循环三次，因此只用 VOV OO 符号就够了. 第三种符号

表 9.4

相 τ_n	点阵常数，埃 1.675×n	三次轴上空位符号	(111) 层堆垛符号 (缩写符号)	空位浓度
τ_2	3.35	*EF*	*O*V 2	1/2
τ_3	5.02	*FFF*, …第1类三次轴 *FFF*, …第2类三次轴 *EEE*, …第3类三次轴	*OO*V 3	1/3
τ_5	8.37	*EFFFE*	V*O*V*OO* 2 3	2/5
τ_6	10.05	*EFFFFE*	……	
τ_7	11.72	*EFFFFFE*	V*OOO*V*OO* 4 3	
τ_8	13.39	*EFFFFFEE*	V*OO*V*OO*V*O* 3 3 2	3/8
τ_{11}	18.42	*EFFFEEEFFFE*	VV*OO*V*OO*VV*OO* 1 3 3 1 3	
τ_{13}	21.77	*EFFFFEEEFFFFE*	V*OO*V*OO*V*O*V*OO*V*O* 3 3 2 3 2	5/13
τ_{15}	25.11	*EFFFFFFEEEFFFFFE*	……	
τ_{17}	28.46	*EFFFFFFFEEEFFFFFFE*	V*OOO*V*OO*V*OO*V*OOO*V*OO* 4 3 3 4 3	

是用两个体心空位层V相隔的层数，如 τ_5 的 V*O*V *OO* 可用 23 两个数字表示。从表 9.4 可以看出，第三种符号最简洁。

对 YSeF 进行的 X 射线研究发现它有八种多型体，由于只能在三种多型体中得出足够大的单晶体，因此未能确定其他五种多型体的结构。用电子衍射及点阵象观察不但确定了这五种多型体的结构，还发现和确定了几种新的多型体结构，结果列入表 9.5 中[23]。这些多型体可以看作是由钇原子层表征的层块结构，如果钇原子层由左向右上升倾斜，则称为 *S* 层块，反之则称为 *T* 层块。多型体的结构可用这两种层块的堆垛顺序表示，也可用数字表示，奇数位的数字表示 *S* 层

表 9.5 YSeF 的多型体类型与层的堆垛顺序[22]

多型体	堆 垛 顺 序	
2*O*	*ST*	11
4*M*	*SSST*	31
6*M*	*SSSTST*	3111
6*O*	*SSSTTT*	33
8*M*	*SSSTSTST*	31 $(11)_2$
10*M*	*SSSTSTSTST*	31 $(11)_3$
12*M*	*SSSTSTSTSTST*	31 $(11)_4$
14*M*	*SSSTSTSTSTSTST*	31 $(11)_5$
14*O*	*SSSTSTSTTTSTST*	311113 $(11)_2$
22*M*	*SSSTSTSTSTSSSTSTSTSTST*	31 $(11)_3$ 31 $(11)_4$

块，偶数位的数字表示*T*层块。多型体的类型则可用层块数及点阵类型（*O*表示正交点阵，*M*表示单斜点阵）注明，如12*M* *SSSTSTSTSTST*。

9.4 晶体缺陷的长程分布

如果晶体中的缺陷，如空位、位错、层错等，数目较多，而又有一定的长程分布，也会产生一维或二维的衍射效应。换句话说，这种有一定空间分布形式的晶体缺陷，在晶体内构成一种新的周期结构，尽管周期性不很完整，衍射斑点不很明锐，但还是可以识别的。下面简单讨论空位群、位错网及层错的衍射效应。

9.4.1 空 位 群[24,25]

钼及 0.5%Ti—0.1%Zr 钼合金在中温（465—480°C）经

中子辐照后，产生大量空位；在室温用36 KeVα粒子辐照后产生大量氦气泡。在电子显微镜中可以观察到这些空位，它们排列在二维网格的格点上，犹有如点阵一样。在选区电子衍射试验中，可以观察到这种规则分布的空位群或气泡产生的衍射斑点。如果电子束沿空位点阵的[111]方向射入，在透射斑点附近出现六次分布的卫星衍射斑点，由此可计算出空位或气泡在〈110〉方向的间距d^c_{110}。结果如下。

晶体缺陷	辐照温度°C	d^c_{110} （埃）	
		选区衍射	直接成像观察
Mo（空位）	450	171±6	185±25
Mo（空位）	680	210±10	206±20
Mo-0.5%Ti-0.1%Zr（空位）	450	144±4	137±18
Mo（氦气泡）	20	37±3	—

两种试验方法得到结果符合良好。不过，选区衍射对排列较密的空位及气泡的测量有较大意义，因为有时成像困难，不易测量，而选区衍射试验比较容易。此外，基体衍射与空位群的衍射同时出现，可用前者当内标，从而能准确、迅速计算出d^c_{110}。

9.4.2 位错网[26,27]

小角度晶界由位错网络组成，其中扭转晶界由两套螺型位错（柏氏矢量b与位错线平行）交织而成，而倾转晶界由一组刃型位错（柏氏矢量与位错线正交）平行排列而成。这两种位错组态都显示一定的长程周期性排列特征，因此在基体衍射斑点附近产生位错衍射斑点。

首先讨论扭转晶界的情况. 将两个膜面为(001)的金膜相对旋转一个小角度 α 再焊合在一起，在膜面交界处生成由两组正交的螺位错交织成的正方位错网络. 在这个复膜的电子衍射图中，除了有两个金膜的 $hk0$ 衍射斑点外，围绕这些基体衍射斑点还有一些较弱的卫星衍射斑点，排列在与位错网络平行的正方点列上(图 9.15). 从两个金膜的 200 衍射斑点间的距离 Δg_{200}，可以计算出它们的相对转角 α，

$$\Delta g_{200}=\frac{\alpha}{d_{200}}=\frac{2\alpha}{a} \tag{9.5}$$

计算出的相对转角 $\alpha=6.8°$. 假设这些卫星衍射斑点是由位错网络产生的，那么，从基体衍射斑点 200_I 到最近的一个卫星衍射斑点间的距离 Δg，应与位错间距 d_D 有倒易关系

$$\Delta g=\frac{1}{d_D} \tag{9.6}$$

根据小角度晶界公式. 位错间距 d_D 与旋转角 α 的关系式是

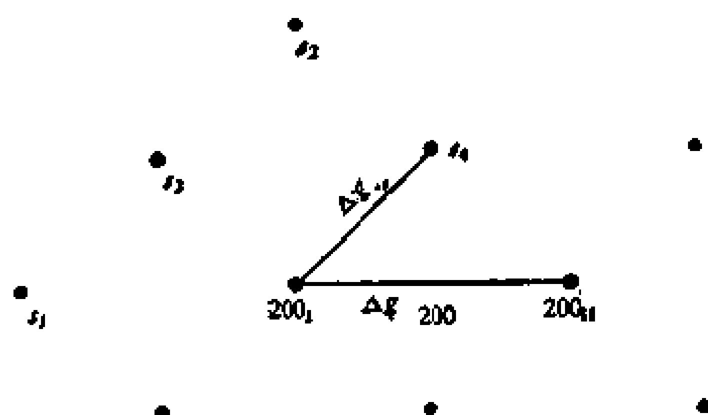


图 9.15 基体衍射 200_I，200_{II}附近的卫星衍射斑点

$d=|\mathbf{b}|/\alpha$，在面心立方点阵中 $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 110\rangle$. 从上述关系可以得出

$$\Delta g=\frac{\alpha}{|\mathbf{b}|}=\frac{\sqrt{2}\,\alpha}{a}=\frac{1}{\sqrt{2}}\Delta g_{200} \tag{9.7}$$

由此可见，位错产生的卫星衍射构成正方点列，与正方形的位错网络对应。当然，基体衍射间的二次衍射也会给出弱的卫星衍射，但它只能给出 S_1, S_2 等卫星衍射，而不能产生 S_3, S_4 等卫星衍射。另外，二次衍射对基体衍射间的距离应是 Δg_{200} 而不是 Δg。如果这两个金膜只是重叠在一起，并不焊合，则无小角度晶界和位错网络可言，在这种情况下，也观察不到 S_3, S_4 一类卫星衍射。根据这些考虑，可以排除 S_3, S_4 是二次衍射的可能性。

倾转晶界上平行而间距相等的刃型位错线也会产生卫星衍射，不过由于只有一组位错线，所以只产生一列卫星衍射斑点，出现在位错线正交的方向上，卫星衍射斑点间距 $\Delta g = 1/d_D$。

9.4.3 层错的衍射条纹

在面心立方金属的形变过程中，生成的层错有两种。一种是内禀层错，如 $ABC \perp BCABC$，既可以看作是抽去一个 A 层，也可以看作是 A 层经 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 滑移到 B 层位置。另一种是外禀层错，如 $ABC\overset{\downarrow}{B}ABCABC$，既可以看作是插入一个 B 层，也可以看作是两个连续的 $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$ 滑移 $A \to B$，$C \to A$。在内禀层错中有 $BCBC$ 四层六角密堆顺序，相当于一个薄的六角密堆片。在外禀层错的 $ABCBA$ 五层中 CBA 是孪晶堆垛顺序，相当于一个薄的孪晶片。由于这两种片都很薄，所以在密排层的法线方向 [111] 倒易点拉长成倒易杆，它的衍射效应是拉长了的衍射条纹。从图 9.3 a 及 b 可以看出，六角密堆结构和孪晶产生的衍射都在基体点阵的 $[111]^*$ 方向上，但

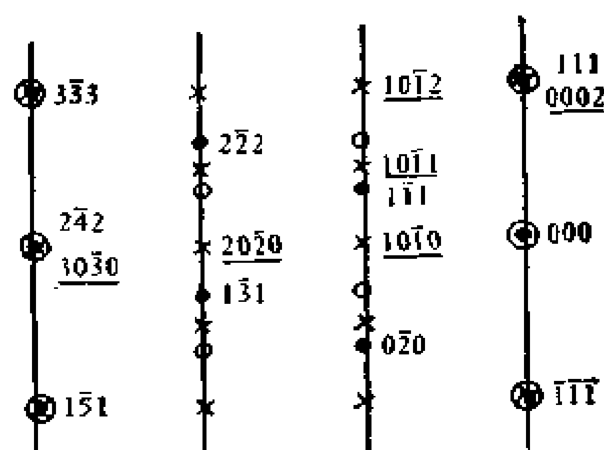
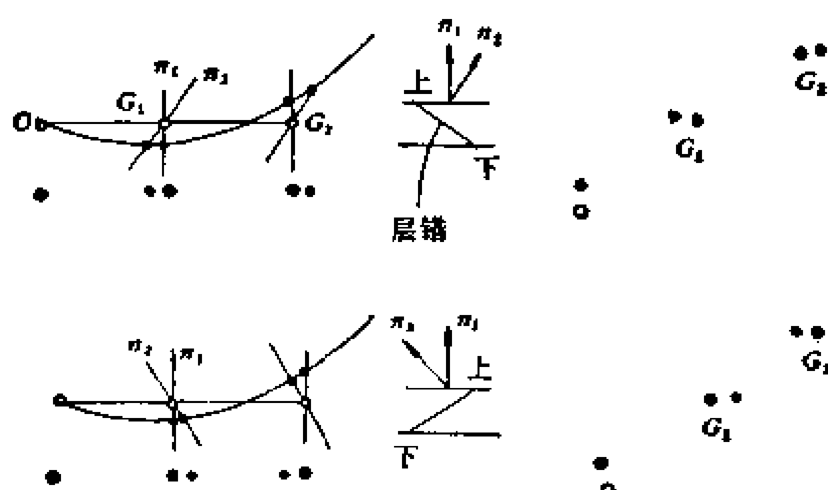


图 9.16 在形变后，面心立方金属中可能出现的各种衍射效应
面心立方(·)；孪晶(O)；六角密堆(X)；层错条纹(|)

位置不同．图 9.16 是图 9.3 a 及 b 的叠加，既有基体及孪晶的衍射，又有六角密堆结构的衍射．在变形量较大的铜合金及不锈钢中，层错在[111]*方向产生的衍射条纹变得不均匀，在对应于六角密堆结构的衍射斑处有极大值，说明有六角密堆薄片，可能是许多层错的综合效应．

如果样品较薄，基体倒易阵点会沿其法线方向适当拉长，此时如层错面处于倾斜位置，它的倒易点是沿六角密堆薄层法线拉长的倒易杆，二者有一定交角．由于样品远较六角密堆层为厚，故可忽略前者倒易杆效应对后者倒易杆的影响．这两个倒易杆与反射球相截会产生两个衍射斑点，一个是基体的主衍射斑点，一个是层错的卫星衍射斑点（图 9.17）．图 9.17 a 是薄晶与层错的倒易杆 n_1，n_2 与反射球相截的纵切面示意图，由此可以看出，层错的卫星衍射斑点不是都在两个主衍射斑点之外，就是在它们之间，取决于层错面的相对取向．由于倒易阵点往往不在这个纵切面上，所以卫星斑点实际上也不在一条直线上，图 9.17 b 显示主衍射与卫星衍射斑点分布的一般情况．由此可见，从层错卫星斑点出现的位置可以



a. 倒易杆与反射球相截（纵切面投影）　　b. 主衍射斑点与卫星衍射斑点（水平面投影）

图 9.17　层错产生的卫星衍射斑点[26]

确定层错面的取向及其上下边界，这对于层错的衍衬分析是重要的数据。

参 考 文 献

[1] A. R. Verma, P. Krishna: Polymorphism and Polytypism in Crystals, John Wiley (1966).

[2] 郭常霖: 物理学报, 21 (1965), 1089.

[3] G. C. Trigunayat, G. K, Chanda: *Phys. Stat. Sol.* (a), **4** (1971), 9.

[4] A. Baronnet: Prog. Crystal Growth Charact. Pergamon Press, 1 (1978), 151-211.

[5] E. Levy: Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures, (1976).

[6] H. Sato, R. S. Toth, G. Honjo: *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (1967), 137.

[7] P. A. Beck: Advance in X-Ray Analysis, Vol 12 (Eds. C. S. Barrett, J. B. Newkirk, G. R. Mallet), Plenum Press, (1969), 1-22.

[8] S. Amelinckx: *J. Less-Common Metals*, **28** (1972), 325.

[9] J. G. Allpress, J. V. Sanders: Electron Microscopy and Structure of Materials, (Eds: G. Thomas, R. M. Fulrath, R. M. Fisher),

University of California Press (1971), 134-161.
[10] U. S.-Japan Seminar: Long Range Ordering in Crystals, March 19-21, (1979).
[11] 郭可信，周敬，吴玉琨：科学通报，2 (1980), 67.
[12] 郭常霖：科学通报，5 (1964), 459.
[13] C.L. Kuo, J. Zhou, H. Q. Ye, K. H. Kuo (郭常霖，周敬，叶恒强，郭可信)：J. Appl. Cryst. (1982).
[14] J.-P. Gauthier, P. Michel: *Acta Cryst.*, **A33** (1977), 676.
[15] 叶恒强，周敬，郭可信：科学通报，4 (1980), 164.
[16] D. S. Smith, N. W. Jepps, T. F. Page: *J. Microscopy*, **114** (1978), 1.
[17] H. Q. Ye, D. C. Shao, K. H. Kuo (叶恒强，邵大川，郭可信)：*Phys. Stat. Sol.* (a), **58** (1980), K105.
[18] T. Onozuka, S. Yamaguchi, M. Hirabayashi: *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973), 273.
[19] Y. K. Wu, J. Z. Liang, K. H. Kuo (吴玉琨，梁金忠，郭可信)：*Phys. Stat. Sol.* (a) **64** (1981), 113.
[20] L. A. Bursill, B. G. Hyde, D. K. Philp: *Phil. Mag.*, **23** (1971), 1501.
[21] S. S. Lu, T. Chang (陆学善，章综)：*Acta Sinica*, **13** (1957), 150.
[22] M. van Sande, R. de Ridder, J. van Landuyt, S. Amelinckx: *Phys. Stat. Sol.* (a), **50** (1978), 587.
[23] D. van Dyck, J. van Landuyt, S. Amelinckx, Nguyen Huy-Dung, c. Dagron: *J. Solid State Chem.*, **19** (1976), 179.
[24] S. L. Sass, B. L. Eyre: *Phil. Mag.*, **27** (1973), 1447.
[25] A. M. Stoneham: *J. Physics (F), Metal Phys.*, **4** (1974), 1335.
[26] R. W. Balluffi, S. L. Sass, T. Schober: *Phil. Mag.*, **26** (1972), 585.
[27] D. Y. Guan, S. L. Sass: *Phil. Mag.*, **27** (1973), 1211, 1215.
[28] J. van Landuyt, R. Gevers, S. Amelinckx: *Phys. Stat. Sol.*, **18** (1966), 167.

第十章　电子衍射的强度分析

10.1　引　　言

电子衍射图提供晶体的衍射束方向和衍射强度两方面的资料，可以用来测定点阵类型，晶胞大小，晶体取向，密排面堆垛顺序，原子位置坐标等。因为单晶的电子衍射图与晶体的倒易点阵的一个二维截面相当，所以电子衍射图提供的点阵几何关系的资料是比较直接的。但晶体点阵类型的分析仅涉及平移对称。尽管从衍射图的几何分析也可推断出部分点群对称的资料，但一般是不完全的。有关晶体的点对称、微观对称及原子坐标的情况，都反映在晶体单胞对电子散射的结构因数中，而与记录的衍射强度有关。衍射图中强度变化最大的是某些衍射束强度为零，或称为消光。2.4节中所述的一部分倒易阵点在衍射图中不出现是因为非初基布喇非点阵中有附加平移的缘故。3.6.3节介绍了由于微观对称元素造成的衍射束消光，说明了螺旋轴和滑移反映平面两种对称本身包括有附加的平移，这会使一部分衍射束不出现。因此，衍射图几何分析加上衍射束消光规律的分析，可以确定点阵单胞并得出有关晶体所属空间群的重要信息，但完全确定原子在晶胞内的坐标，仍有待于衍射强度的全面分析。

电子在晶体中的散射强，决定了电子衍射强度分析中的一系列特点，在某些方面成为X射线结构分析的有力补充。但正因为电子散射强，电子在晶体内的二次衍射效应往往是不可忽略的，分析比较复杂。本章首先介绍电子衍射结构分

析的特点(10.2节),接着说明电子衍射强度与晶体结构因数、电势分布函数三者之间的关系,强调结构因数的实验测定与计算是从强度数据通往晶体结构的桥梁(10.3节)。10.4节举例说明结构因数的计算在鉴定物相及在简单结构中确定原子位置等强度分析中的应用。最后简单介绍电子衍射结构分析的傅里叶方法,用确定碳、氢原子在晶胞中位置坐标的两个例子,说明电子衍射在这方面应用的优点(10.5)。关于电子衍射强度的动力学理论和电子衍射结构分析的较详尽的讨论,请参阅有关的专著[1—3]。

10.2 电子衍射结构分析的特点

晶体结构的衍射分析目前仍以X射线方法为主,电子衍射与中子衍射都只是某些方面的补充。这三种衍射的数学处理基本相同,但三种射线与物质之间的相互作用的性质则各不相同。X射线是一种电磁波,它受原子的核外电子或晶体的电子云所散射,从X射线衍射数据进行结构分析得到的是晶体内电子密度的分布图。中子衍射是由于原子核力对中子流的散射结果,中子衍射结构分析得到的是原子核密度分布图。对电子产生散射的是晶体中原子核及核外电子所构成的静电场,电子衍射结构分析得到的是电势分布图。这三种衍射结构分析的步骤大致相似,都是在衍射图指标化的基础上,求得该物质的点阵单胞类型及点阵常数。进一步根据衍射图中各衍射束的相对强度,从假定该物质的一定结构模型入手,给予合理的原子坐标,计算各衍射束的结构因数及强度并与观测的强度进行对照;如果符合,说明假设模型正确,否则要再改定坐标,重复上述程序,直至符合为止。还可以用数学分析如傅里叶级数等方法从实验得出的结构因数来推导“散射

体"的密度分布．从这些分布图可以得出原子的坐标及原子间的距离．对于结构复杂的晶体，结构分析的工作量是很大的，除去要用衍射分析外，还要了解晶体学的空间群理论和结晶化学方面的知识，进行繁杂的数学运算．我们不准备叙述这些复杂结构的测定原理和试验方法，而主要是说明从电子衍射实验数据分析晶体结构为什么是可能的，简单介绍实施这种结构分析的比较常用的途径，通过一些例子说明用电子衍射作结构分析的特点．

下面分四方面说明电子衍射结构分析的特点．

(1) 电子由静电场散射，晶体的静电场由原子核的正电势和电子壳的负电势合成．由于核的正电荷很集中，原子的核外电子所产生的负电势仅对核的正电势起部分屏蔽作用．总的来讲，晶体的电势分布到处都是正的，随着原子的周期分布，电势分布函数$\phi(\mathbf{r})$是一连续的周期函数，其最大值对应于原子核所在位置．这就是说，电子衍射结构分析得出的电势分布图也相当于晶体的原子分布图．

(2) 与X射线结构分析得到的电子密度$\rho(\mathbf{r})$分布图相比较，$\phi(\mathbf{r})$函数峰不如$\rho(\mathbf{r})$函数峰锋锐．拿原子散射因数f_x与f_e相比较，f_e随着衍射角增大下降得较快．电子衍射图在大角度处强度很快变弱，所以可利用的衍射数据比X射线衍射少，这是其不利的一面．但随之而来的是，当进行电子衍射傅里叶分析时，作为傅氏级数系数的结构因数比X射线衍射中相应级数收敛得快，因此舍去大角度衍射束数据所导致的误差较小．

(3) 电子衍射强度与结构因数的关系，不象X射线那样总是保持平方关系．由于电子衍射的散射强，仅在衍射束远较入射束为弱的运动学衍射条件下，$I\propto F^2$的关系才成立．在一般的单晶衍射试验中，那些严格满足布喇格方程的衍射

束强度很高，它在晶体内的多次衍射效应使得各衍射束的强度差别减少，因此衍射强度随结构因数的变化介于一次方与平方之间的关系[4]。用单晶的微区电子衍射图作结构分析的主要困难是多次衍射效应严重，而且衍射强度随取向变化很敏感，使得结构因数的实验测定非常困难。因此最好用有嵌镶结构的晶体、多晶或有织构的微晶体，使运动学衍射的 $I \propto F^2$ 的关系近似成立。

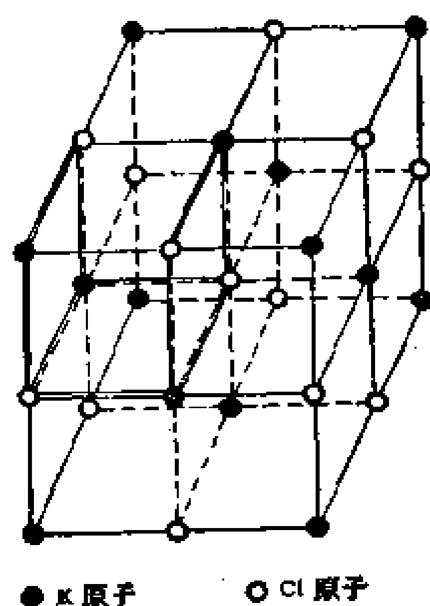


图 10.1 KCl的晶体结构

（4）原子静电场电势与原子序数 Z 的变化关系和电子密度与 Z 的关系不同，$F_e \sim Z^{\frac{2}{3}}$，$F_x \sim Z^{\alpha}$，($\alpha \geqslant 1$)。由此可见，电子衍射的结构因数与 Z 的变化要较X射线中的变化为弱，轻原子对散射强度的贡献也是可以察觉的，所以电子衍射对轻原子以及原子序数相近的原子的检测是比较有利的。例如对于KCl晶体，钾原子 $Z=19$；氯原子 $Z=17$；但钾离子只有18个电子，氯离子也有18个电子，这样X射线不能区别之。KCl的晶体结构是钾和氯相间分布于简单立方的角顶上，构成面心立方点阵(图 10.1)。h, k, l 全奇的衍射束结构因数为 $4(f_K - f_{Cl})$，对X射线衍射，这接近于零，所以X射线衍射谱从面心立方的全偶指数衍射线条只能定出KCl为点阵常数小一倍的简单立方结构，如图 10.1 双线所画出的单胞。而电子衍射的 $(f_K - f_{Cl})$ 仍有相当数值，KCl的单晶衍射图上全奇衍射斑点清楚可见[5]。近来关于 $MgAl_2O_4$ 尖晶石空间群的确定，电子衍射也提供了有力的证据。长期以来一直认为MO·

$M_2'O_3$ 的尖晶石结构具有空间群 $Fd3m$，七十年代之后有人从弹性、X射线、中子衍射和磁性测量，指出 $MgCr_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ 等都有局部的结构畸变，即三价金属离子从八面体的中心沿[111]方向移动。它们的空间群应是 $F\bar{4}3m$[6]。但由于 $MgAl_2O_4$ 中 Mg 和 Al 的原子序数仅差 1，Al^{+++} 离开体心位置引起的衍射效应与 $|f_{Al}-f_{Mg}|$ 有关，这在X射线衍射中是观察不出的。电子衍射图中的[001]晶带衍射图中除观察到 $Fd3m$ 应有的 $h+k=4n$ 强衍射之外，还看到了 $h+k=4n+2$ 的弱衍射，而这是 $Fd3m$ 的禁止衍射，同时又不能由这个取向的二次衍射、高阶劳厄带、第二相或有序化进行解释，这就证明了 $MgAl_2O_4$ 尖晶石属于 $F\bar{4}3m$ 空间群而不是 $Fd3m$ 空间群[7]。不过，近来有人用高压电子衍射实验证明这是二次衍射效应[18]。

10.3 电子衍射的强度

在第三章中，我们曾把散射电子的原子静电场电势分布函数 $\phi(\mathbf{r})$ 与散射X射线的电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 相类比的方法，仿照X射线的原子散射因数的公式，写出电子的原子散射因数的表示式

$$f_e=\frac{2\pi me}{h^2}\int\phi(\mathbf{r})\exp\{2\pi i[(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}]\}dV_{\mathbf{r}}. \tag{3.18}$$

因为物体对电子的散射均可以原子的静电场散射为一个基元，所以上式可以作为电子衍射强度讨论的基础。但仅仅这样说明(3.18)式的由来，显得过于简单了。3.4节还列出了作为电子受到单胞散射的合成振幅的晶体结构因数可写为

$$F=\sum_i f_i \exp\{2\pi i[(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{X}_i]\}. \qquad (3.22)$$

从中可以看出，结构因数的大小由单胞内的原子分布决定.但更重要的是，如何从F反推出原子分布则是不明确的. 再者，在电子衍射中结构因数与衍射强度的关系也比X射线的简单平方关系要复杂得多. 因此有必要从电子进入物体后的运动方程出发，求出它的解，说明只有在运动学解的情况下，物体内部电势分布函数与散射振幅存在着傅里叶变换关系，同时衍射强度与结构因数的平方成正比。

10.3.1 电子散射振幅的运动学公式

受加速电压V加速，在真空中传播的电子波可用平面波$\psi_0(\mathbf{r})=A_0\exp(2\pi i\chi\cdot\mathbf{r})$描述. 在计算电子波受到物体内的电势$\phi(\mathbf{r})$的散射时，认为散射波很弱，既不考虑入射波的能量损失，也不考虑散射波再受到电势场$\phi(\mathbf{r})$的散射. 这种散射模型称为运动学散射，它的解称为运动学解.

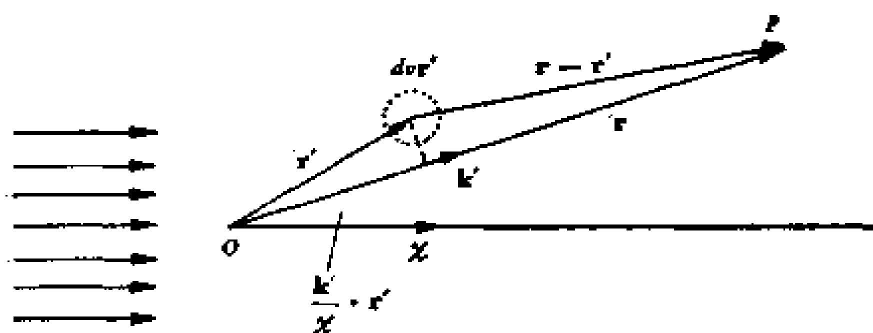


图 10.2 电子的运动学散射

现在考察一个有限大小的电势场对电子波的散射在P点处的总效应(见图 10.2). 在散射体内取 0 点为原点，$\mathbf{r}$为 0 到观测点P的矢量，在$\mathbf{r}'$的端点处一极小的体积元$dV_{r'}$相当于

一个球面波子波的波源，其球面波具有下述形式：

$$\psi'(\mathbf{r})=C\phi(\mathbf{r}')dV_{\mathbf{r}'}\frac{\psi_0\exp(2\pi i\chi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|},$$

C 是常数，从更严格的计算中可得 $C=\frac{2\pi me}{h^2}$，这里 m, e, h 是通常的物理常数．在 P 点观测到的被电势场散射的总散射波为

$$\psi(\mathbf{r})=\frac{2\pi me}{h^2}\int\frac{\phi(\mathbf{r}')\psi_0\exp(2\pi i\chi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dV_{\mathbf{r}'}. \tag{10.1}$$

由于 $|\mathbf{r}'|\ll|\mathbf{r}|$，分母的 $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\approx r$，指数项中的 $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\simeq r-\frac{\mathbf{k}'}{\chi}\cdot\mathbf{r}'$，式中 $\mathbf{k}'$ 是向 P 点传播的散射平面波波矢．在运动学散射中，入射波振幅始终不变，可令 $A_0=1$，代入 $\psi_0=\exp(2\pi i\chi\cdot\mathbf{r}')$，(10.1)式简化为

$$\psi(\mathbf{r})=\frac{2\pi me}{h^2}\quad\frac{\exp(2\pi i\chi\cdot\mathbf{r})}{r}$$

$$\int\phi(\mathbf{r}')\exp[-2\pi i(\mathbf{k}'-\chi)\cdot\mathbf{r}']dV_{\mathbf{r}'} \tag{10.2}$$

引入倒易矢量 $\mathbf{r}^*=\mathbf{k}'-\chi$，我们可以看到总散射波也具有球面波的形式，散射振幅是

$$f(\mathbf{r}^*)=\frac{2\pi me}{h^2}\int\phi(\mathbf{r}')\exp(-2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r}')dV_{\mathbf{r}'} \tag{10.3}$$

如果散射体是单个原子，$\phi(\mathbf{r}')$ 便是单个原子的静电势场．(10.3)式给出电子的原子散射因数，与(3.18)式一致．附录D列出了用两种量子力学计算模型求出原子电势分布函数 $\phi(\mathbf{r}')$ 之后再得到对电子的原子散射因数的值，在绝对单位制中的单位是埃．如果 $\phi(\mathbf{r}')$ 是晶体单胞的静电势场，(10.3)给出的是结构因数 $F(\mathbf{r}^*)$，与(3.22)式一致．不过这时结构因

数直接与晶体电势分布函数相联系，构成一对傅里叶变换对，这就使电子衍射的傅里叶分析成为可能。写出电势分布函数的傅里叶积分：

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \Phi(\mathbf{r}^*)\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r})d\mathbf{r}^* \qquad (10.4)$$

从(10.3)式的傅里叶反变换写出 $\phi(\mathbf{r})$的表示式：

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{h^2}{2\pi me\Omega}\int F(\mathbf{r}^*)\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r})d\mathbf{r}^* \qquad (10.5)$$

式中 Ω 是晶体单胞的体积。比较(10.4)及(10.5)式，电势分布函数 $\phi(\mathbf{r})$的傅氏展开系数 Φ 显然有着结构因数F 的物理意义，但 Φ 随着 $\phi(\mathbf{r})$取伏特作单位，F随着原子散射因数 f 取绝对单位。因为一个绝对单位的电势等于300伏，所以

$$\Phi(\mathbf{r}^*) = \frac{h^2}{2\pi me\Omega}300|F(\mathbf{r}^*)| = \frac{47.87}{\Omega}|F(\mathbf{r}^*)|(\text{伏}) \qquad (10.6)$$

上面(10.5)式只给出电势分布函数 $\phi(\mathbf{r})$ 与结构因数F 的关系，但实验上记录的是衍射强度 I，下节说明 I 与F之间的关系。

10.3.2 电子衍射强度与结构因数的关系

运动学散射假设散射束很弱，并且只散射一次，这两点在电子衍射常不能满足。在单晶的电子衍射图中，衍射斑往往有与透射斑可以比较的强度，而且一些运动学结构因数为零的衍射斑点也经常有中等的强度。这表明电子衍射的各散射波之间，存在着较强烈的相互作用，这就是动力学衍射效应。要完全了解电子波与晶体的交互作用，计算电子衍射的强度，一般应在晶体的表面和晶体内部的边界条件下，严格地求出

电子运动方程——薛定谔方程的解[1,8,9]．下面从物理光学的角度简单讨论用电子衍射动力学理论计算衍射束强度的一些概念，这样做虽然不够严格，但比较容易理解．

晶体对电子的散射可看成是晶体内的周期势场 $\phi(\mathbf{r})$ 对入射电子波 $\psi_0(\mathbf{r})$的作用．将电势分布函数 $\phi(\mathbf{r})$作傅里叶级数展开

$$\phi(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{r}^*}\Phi(\mathbf{r}^*)\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r}). \qquad (10.7)$$

电势 $\phi(\mathbf{r})$的影响相当于将电子波的波矢从 χ 改变为 k'

$$k'=\frac{[2me(V+\phi)]^{1/2}}{h}$$

$$=\left[2meV\left(1+\Phi_0/V+\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{r}^*}{}'\Phi_{\mathbf{r}^*}\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r})\right)\right]^{1/2}\Big/h$$

$$\approx\frac{1}{h}\left\{\sqrt{2meE}\left[1+\frac{\Phi_0}{2E}+\frac{1}{2E}\sum_{\mathbf{r}^*}{}'\Phi_{\mathbf{r}^*}\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r})\right]\right\}. \qquad (10.8)$$

式中$\sum{}'$表示求和不计算$r^*=0$ 这一项，与 $\chi=\frac{\sqrt{2meV}}{h}$相比较，$k=\frac{\sqrt{2meV}}{h}\left(1+\frac{\Phi_0}{2V}\right)$是电子进入晶体后经 Φ_0 折射后的波矢，Φ_0 是晶体平均电势．当平面波 $\phi_0\exp(2\pi i\,\mathbf{x}\cdot\mathbf{r})$经过晶体时，将会产生新的相位差，使电子波变为：

$$\phi_0\exp(2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\exp\left[\pi i\frac{r\chi}{V}\sum_{\mathbf{r}^*}{}'\Phi_{\mathbf{r}^*}\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r})\right]$$

$$\approx\phi_0\exp(2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\left\{1+\frac{\pi i r\chi}{V}\sum_{\mathbf{r}^*}{}'\Phi_{\mathbf{r}^*}\exp(2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r})\right\}$$

$$=A_0\exp(2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})+\frac{\pi i r x}{E}\sum_{r*}{}' A_0\Phi(\mathbf{r}^*)\exp[2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{r}^*)\cdot\mathbf{r}]. \tag{10.9}$$

从上式可见，除第一项为透射波外，还有许多衍射波. 从图3.11的反射球构图可以看出，$\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{r}^*+\mathbf{s}$. 在高能电子衍射的情况，只考虑偏离参量 $\mathbf{s}$ 沿 z 轴方向的分量 s，则每一个衍射波的振幅都有下述形式：

$$\frac{\pi i z x}{V}\Phi(\gamma^*)A_0\exp(-2\pi i s z).$$

假定电子在晶体中传播是在深度方向（z 方向）上分层散射，经过 dz 层的散射，衍射波的振幅变化为

$$\frac{dA_{r*}}{dz}=\frac{\pi i}{\xi_{r*}}A_0\exp(-2\pi i s z), \tag{10.10}$$

这里 $\xi_{r*}=\dfrac{V}{X\Phi(\gamma^*)}$ 有着长度的量纲，称为消光距离. 其含义为透射束强度随深度周期性变化的一个周期长度. 与(10.6)式比较，可见 $\xi_{r*}\propto F_{r*}^{-1}$. 如果不考虑透射波与衍射波之间的交互作用，$A_0$ 与 z 无关，恒等于1，这就是运动学散射. 对(10.10)式在厚度为 t 的范围内积分得出：

$$A_{r*}(t)\propto \pi i F_{r*}\exp(-\pi i s t)\frac{\sin(\pi s t)}{\pi s}, \tag{10.11}$$

$$|A_{r*}(t)|^2\propto |F_{r*}|^2\frac{\sin^2(\pi s t)}{s^2}.$$

为求积分强度，要计算积分 $\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s)^2}ds$. $\frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s)^2}$ 即3.6.2节所述的干涉函数，其函数图形见图3.12. 为计算积分 $\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s)^2}ds$，首先要看到当 t 值比较大时，函数次极大值很小，可以用主极大曲线内的面积作为整条曲线的积

分．进一步这个面积又用纵轴主极大值$G(0)$乘以横轴第一零点值$(1/t)$的矩形面积来估计．$G(0)$用罗比塔微分法则算出是t^2，所以$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2}ds\approx t$．即

$$|A_{r^*}(t)|^2_{(\text{积分的})}\propto|F_{r^*}|^2t. \tag{10.12}$$

很明显，运动学衍射强度与结构因数的平方成正比，且随晶体的厚度增大而增强。

在$s\to 0$和t值增大时，从(10.11)式得出的I_{r^*}将会增至很大，甚至超过入射束的强度，这是不合理的．换句话说，当接近满足布喇格衍射条件而晶体又有一定厚度时，运动学衍射理论不成立．这时我们必须考虑透射束与各衍射束之间的相互散射，这就是动力学理论．除透射束外，只考虑一支衍射束的叫双光束动力学理论．为此要对A_0。建立类似于(10.10)式的方程．由于波矢从$k'\to k$的改变与$k\to k'$的改变相反，所以耦合方程中的相角项随之反号．故有

$$\left.\begin{aligned}\frac{dA_0(z)}{dz}&=\frac{\pi i}{\xi_{r^*}}A_{r^*}(z)\exp(2\pi isz)\\ \frac{dA_{r^*}(z)}{dz}&=\frac{\pi i}{\xi_{r^*}}A_0(z)\exp(-2\pi isz)\end{aligned}\right\} \tag{10.13}$$

这就是透射束与衍射束振幅在经过一薄晶片时相互消长的动态方程．一部分电子由透射束转到衍射束，另一部分电子又由衍射束转到透射束，维持动态平衡．从边界条件$A_0(0)=1$，$A_{r^*}(0)=0$对耦合微分方程从$z=0$到$z=t$积分，可得[9]

$$|A_{r^*}(t)|^2=C''\pi^2F_{r^*}^2\frac{\sin^2(\pi t\sqrt{s^2+C''F_{r^*}^2})}{s^2+C''F_{r^*}^2} \tag{10.14}$$

式中C''为一比例常数，从(10.6)及(10.10)式可以导出．从

(10.14) 可以看出，当 s 值很大时，使 $C''F_{r^*}^2$ 与 s^2 相较可以忽略，式子蜕化到(10.11)式，即运动学衍射的情况。当 s 趋近于零时，衍射束强度不断增强，但从(10.14)式可以证明透射束强度与衍射束强度之和总是等于1（忽略吸收的情况），这就避免了运动学假设导致的那种衍射束强度超过透射束的不合理状况。

衍射强度的比较应以积分强度为准，在我们这里的情况应对厚度 t 和偏离参量 s 两个变数求积分。对 t 求积分即是对 t 的 $\sin^2 mt$ 函数求平均，这个值是$\frac{1}{2}$。所以积分强度

$$I_{r^*(\text{积分的})}=I_0\int_{-\infty}^{\infty}\frac{c''\pi^2F_{r^*}^2}{2(s^2+c''F_{r^*}^2)}ds$$

$$=I_0\frac{\pi^2\sqrt{c''}\,|F_{r^*}|}{2}\text{arctg}\left(\frac{s}{\sqrt{c''}\,|F_{r^*}|}\right)\Bigg|_{-\infty}^{\infty}$$

$$\propto|F_{r^*}| \tag{10.15}$$

这个结果表明，动力学衍射积分强度与结构因数的一次方成正比，且与晶体的厚度无关。

10.3.3 强度的测量

第四章介绍了扫描电子衍射，利用这种扫描衍射附件，可以作出一条随衍射角而变化的强度曲线（图 4.12），计算积分强度是十分方便的，一如X射线衍射仪记录所得的曲线一样。但这种设备使用尚不普遍，目前强度的记录仍以拍摄照片为主。

从衍射图底片测量强度的主要方法是用目测或测微光度计的方法量出各衍射束的黑度 D，然后推算出强度 I。对于每一种感光底片的特征曲线，在一定能量($e=It$)的宽容度范

围内，黑度与强度的对数值有线性关系 $D=k\log(It)$. 大部分衍射工作可利用这一线性关系. 对于少数工作，最弱的衍射强度比最强的低一万倍，这就需要参照弱衍射作长时间曝光和对强衍射作短时间的曝光，然后分别在黑度曲线的线性范围进行测量. 实际测量的另一个问题是背景的扣除. 这需要将全部黑度测量数据转换为强度数据后画成曲线，在图中将背景扣除. 对结构分析工作来说，在 F 的表示式(3.22)中，原子位置坐标 X_j 等在指数项中，从 F 反推 X_j 等时，X_j 对 F 的变化是不敏感的. 所以这时强度测量对扣除背景的要求不高。用测微光度计测量强度的误差约为 5—10%[2].

对于简单结构的分析和作复杂结构分析的初步阶段，可采用目测的方法. 最简单的目测法是 Pinsker[1] 提出的九级标准。将已知标样的强度按下列顺序分为九级：

级　　称	强　度	级　　称	强　度	级　　称	强　度
极强	100	中强	18	弱	5
很强	70	中	11	很弱	2
强	36	中弱	8	极弱	1

然后拿这个分度去作估测其他试样衍射强度的标准。这种方法的误差为 50—100%。

倍增曝光法可以给出较好的结果. 将同一样品以一定倍数增加曝光时间来记录强度，例如这个倍率为 $m(m>1)$，则曝光时间 t_i 为 $1:m:m^2:m^3\cdots$. 在强光源下将不同曝光时间的衍射图的各衍射束作对比，黑度相同的便有 $I_1t_1=I_2t_2$ 的关系，因为 t_i 为已知，相对强度 $I_1/I_2=t_2/t_1$ 也就可以测出.

如此下去可以找出一套衍射束的相对强度．这个方法的准确度与级差的选取有关，因为 $m-1$ 有误差百分数的含义，如 $m=1.4$，则误差达40%，所以 m 值较小，结果的准确度较高．但如果各谱线间的强度差别大，取低的 m 值要拍相当多的照片，对比费时，而且不易得出自洽的结果，因此要合理地选择 m 值．

得到强度的测量值后，利用 $I\propto F^2$ 的关系便可以得到结构因数的观测值．在具体计算时要注意一些几何关系．对于多晶样品，积分强度分布在 $4\pi R^2\Delta R$ 的圆环内(图10.3)，实际上测量的是 $\Delta l\cdot\Delta R$ 的局部，所以 $I_{测}/I_{积分}=\Delta l\Delta R/(4\pi R^2\Delta R)$．考虑到多晶衍射的重复因数 p，利用关系 $R=\frac{L\lambda}{d}$，得到

$$I_{测}=I_{积分}\frac{\Delta l p}{4\pi R^2}=I_{积分}\frac{\Delta l}{4\pi L^2\lambda^2}pd^2\propto pd^2|F|^2. \tag{10.16}$$

所以

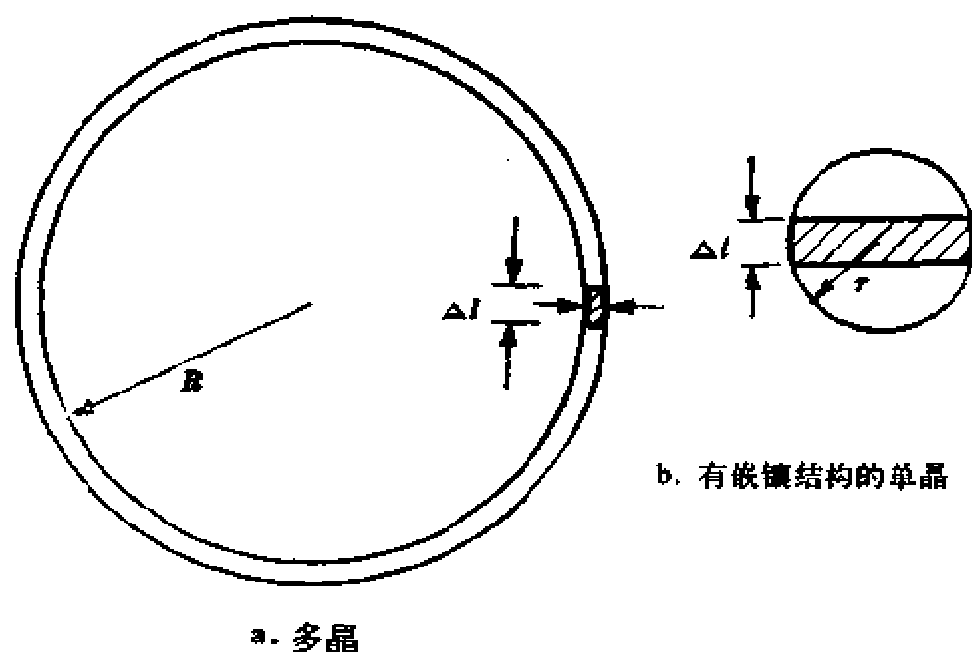


图 10.3 积分强度的局部测量

$$|F| = \frac{C}{d}\sqrt{\frac{I_{测}}{p}} \tag{10.17}$$

C对于同一衍射图是一常数.

对于有嵌镶结构的单晶,倒易点展成有一足张角的球冠,衍射斑是一半径为r的小圆. 实际测量只是$\Delta \cdot 2r$这一局部,仿上面的推算,可得

$$|F| = C'\sqrt{\frac{I_{测}}{d}} \tag{10.18}$$

C'是常数.

10.4 简单的强度分析

在用电子衍射图作物相分析的工作中，大多数作衍射试验的晶体是结构已知的，少数是部分原子的精确位置待定的. 这时电子衍射的强度分析变得较简单，成为与已知结构验证的工作. 这时通过对已知结构或假定模型的结构因数计算与强度测量值对比,便可以确定物相. 在一定条件下,还可以确定一些原子在单胞中的位置.

10.4.1 $M_{23}C_6$与M_6C的衍射强度比较

如果有两种晶体具有同样的点阵类型，其点阵常数的差别又在电子衍射的实验误差附近，这时通过结构因数的计算可以分析同一晶带的衍射图中衍射强度的差异，用以鉴定物相. 下面以$M_{23}C_6$与M_6C两种碳化物作一说明.

$M_{23}C_6$与M_6C是含铬、钼、钨合金钢及高温合金中常见的两种碳化物. 它们都是面心立方晶体，点阵常数$M_{23}C_6$为

10.6 埃左右，M_6C 为 11.0 埃左右．由于电子衍射测量点阵常数的准确度不高，较难从衍射图的几何配置来区别它们．这时衍射图的强度分析就成为区别这两种碳化物的重要依据．$M_{23}C_6$ 的空间群是 $Fm3m$，晶胞中有 116 个原子．M_6C 的空间群是$Fd3m$，晶胞中有112个原子．将它们的原子坐标数据[10]代入有关计算公式[11]，我们计算了 $Cr_{23}C_6$、Fe_3W_3C 及 Fe_3Mo_3C 的 $h^2+k^2+l^2\leqslant100$ 的衍射结构因数，按动力学关系取强度 $I\propto|F(hkl)|$．为了便于相互比较，将各相最强的 333 衍射强度定为 100，据此计算出其它 hkl 衍射的相对强度（以 5% 为一个间隔），把 80—100 算作强衍射，55—75 为中，30—50 为中弱，5—25 为弱，0 为禁止衍射．计算结果列于表 10.1 中．

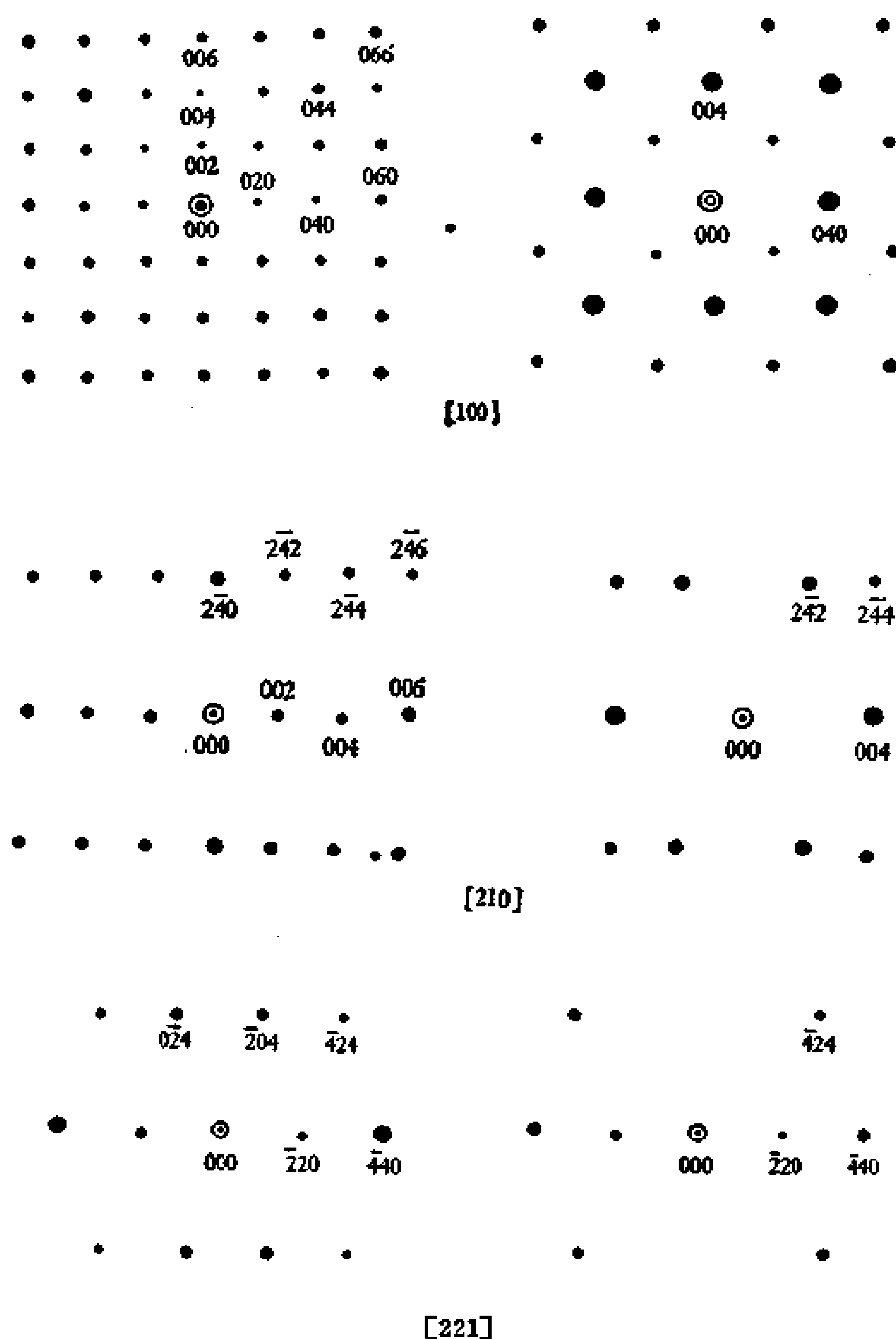
从表 10.1 可以看到，由于 M_6C 的 $Fd3m$ 空间群有 d 滑移反映面，所以$\{hk_0\}$类型衍射中 $h+k\neq4n$ 的均为禁止衍射．另外由于 48 个钨(或钼)原子具有金刚石型分布，hkl 全偶、且 $h+k+l=2(2n+1)$ 的 hkl 衍射（如 222、644、662、842)大多为弱衍射．有的作者[9]利用 $h^2+k^2+l^2$ 为 4 的奇数倍时衍射很弱或者消失这样一个条件来判别 $M_{23}C_6$ 与M_6C，这是不全面的．因为这个条件仅仅是 $Fd3m$空间群中钨或钼原子所处位置的附加消光条件 $h+k+l=2(2n+1)$的另一表达形式．诚然 M_6C 中钨、钼这些重原子的衍射应起重要作用，但只考虑它们的作用还是不够的，还要综合考虑其他 64 个原子的贡献．例如 622，它满足 $h^2+k^2+l^2=4\times11$ 的金刚石型消光条件，但结构因数计算表明它不是弱衍射．由表 10.1 可以看出，不仅晶体的空间对称群不同会引起衍射强度的差别，即使晶体的空间群相同，但具体的原子种类不同，原子坐标位置不同，仍然引起衍射强度的差别．总之，从表10.1 可以看到：$M_{23}C_6$ 比 M_6C 强得多的衍射有：420，531，600，

表 10.1 $Cr_{23}C_6$,Fe_3W_3C 和 Fe_3Mo_3C 电子衍射计算强度对比表

hkl	强度等级			*hkl*	强度等级		
	$Cr_{23}C_6$	Fe_3W_3C	Fe_3Mo_3C		$Cr_{23}C_6$	Fe_3W_3C	Fe_3Mo_3C
111	5	10	10	553	5	15	10
200	10	0	0	731	10	20	15
220	5	15	5	800	50	25	20
113	5	10	15	733	5	45	40
222	5	10	10	644	25	5	10
400	25	85	60	820	5	0	0
331	5	40	35	660	55	75	75
420	35	0	0	822	15	70	65
422	35	65	60	555	30	70	70
333	100	100	100	751	20	5	5
511	45	80	80	662	10	15	10
440	55	85	90	840	20	5	5
531	30	~0	~0	753	10	15	15
442	20	25	35	911	20	10	10
600	45	0	0	842	5	10	15
620	35	5	5	664	5	20	15
533	20	5	15	931	10	~0	~0
622	30	30	40	844	40	~0	5
444	15	5	~0	755	5	25	25
551	10	40	35	771	15	30	35
711	15	10	15	933	30	40	40
640	10	0	0	860	5	0	0
642	~0	~0	~0	1000	15	0	0

620，800，844，M_6C 比 $M_{23}C_6$ 强得多的衍射有：400，331，551，733，822；根据这些结果，我们画出 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 的几个典型晶带的电子衍射图的计算强度，可以看出它们在衍射强度上还是存在比较明显的差别(图 10.4)。

应当注意的是：(1) 在电子衍射中，二次衍射效应往往



$M_{23}C_6$ M_6C

图 10.4 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 几个晶带的衍射图的计算强度

不可忽略，一些弱衍射会变强，一些禁止衍射也会出现，给强度的分析带来困难．M_6C的[100]晶带是一个例外．那里的禁止衍射 200，600 等不可能从二次衍射或高阶劳厄带的衍射斑显现出来，因此它是与 $M_{23}C_6$ 区别的重要依据．(2) 在拍摄衍射图时，由于晶体的低指数晶带轴不严格与电子束相重，有的倒易点不是恰好与反射球相切，衍射强度也得不到真实的反映，这时应倾动样品，尽可能获得强度分布比较均匀对称的衍射图．(3) 在某些取向的衍射图中，缺少足以区分这两种碳化物的特征衍射，这就需要用微区成分分析进行鉴定．

10.4.2 κ 碳化物中碳原子位置的测定

在碳化物的晶体结构分析工作中，碳原子比起金属原子要轻得多，它的衍射效应比较弱，用 X 射线衍射来确定碳原子的分布比较困难．在电子衍射中，由于轻、重原子对电子散射能力差别不是太大，在很多情况下可以清楚显示出碳原子的衍射效应．

在 Fe，Ni，Mn，Cr，Co 等过渡族元素与 Al，C 形成的三元系合金中，有 Fe_3AlC 型的 κ 碳化物，其结构是在 Cu_3Au 型面心立方超点阵的基础上，碳原子在体心位置作有序分布，X 射线衍射的工作很早就确定了 κ 碳化物的点阵类型和晶胞大小[13]，并从金属原子与碳原子半径的几何分析及弹性性质等推测碳原子最可能在体心位置．近来电子衍射的工作又从实验上确证了碳原子在体心位置呈有序分布[14]．图 10.5 是Fe_3AlC 碳化物 κ 相晶胞示意图．铁原子在面心位置，铝原子在顶角，碳原子在体心；图 10.6 是 Fe-7% Al-2% C 合金残余奥氏体包含有 κ 相的[001]晶带衍射图．从图 10.6 可见出现了{100}，{110}等超点阵衍射，细致

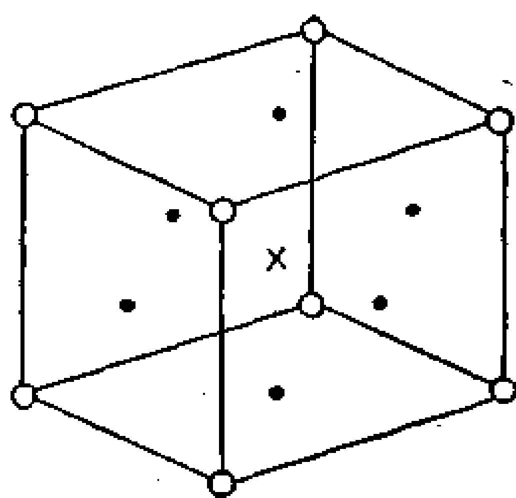


图 10.5 Fe_3AlC 晶胞

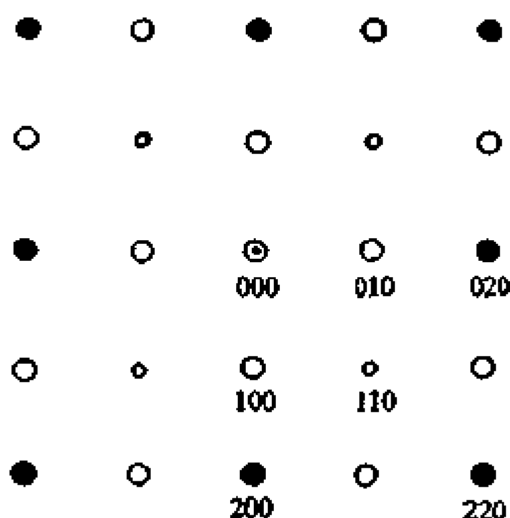


图 10.6 γ 相和 κ 相的[001]晶带衍射图

考察衍射图的{200}，{220}衍射斑是由两套点子组成. 一套是 γ 相 $a=3.60$ Å 的衍射，一套是 κ 相 $a=3.76$ Å 的金属原子有序结构的强衍射，这就排除了存在 Fe_3Al 有序固溶体的可能性，因为 Fe_3Al 有序固溶体的强衍射是 $a=2.86$ Å 的体心点阵衍射斑，弱衍射是 $a=5.73$ Å 的面心立方点阵衍射斑. κ 相各种取向的单晶衍射图表明，{110}衍射比{100}衍射弱得多，也就是说 $h+k+l=$偶数的斑点比 $h+k+l=$奇数的斑点要弱得多. 这不能用 Fe，Al 原子作 Cu_3Au 型有序分布的衍射强度规律作解释，还要考虑碳原子有序分布对衍射的贡献. 从图 10.5 的晶胞内原子分布计算 κ 相的结构因数：

$$F(hkl)=f_{Al}+f_{Fe}\left[\exp 2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}\right)\right.$$

$$\left.+\exp 2\pi i\left(\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)\right.$$

$$+\exp 2\pi i\left(\frac{l}{2}+\frac{h}{2}\right)\Big]$$

$$+f_c\exp 2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)$$

对于 $h+k+l=2n$, $F=f_{Al}-f_{Fe}+f_C$,

$h+k+l=2n+1$ $F=f_{Al}-f_{Fe}-f_C$.

参看图3.5，因为$f_{Fe}\approx f_{Al}+f_C$，所以实际上$|f_{Al}+f_C-f_{Fe}|<|f_{Al}-f_C-f_{Fe}|$，这与实际观察结果符合得很好．由此看来，$\kappa$相中碳原子衍射效应对于{100}，{110}衍射之间的强度差异起了主要作用．

10.5 电子衍射结构分析的傅里叶方法简介

在知道了晶体的点阵类型和空间群之后，用假设的结构模型作结构因数尝试计算与实验对比的方法，经过多次反复修改结构模型和计算$F_{计算}$，就可以得到$F_{计算}$与$F_{观测}$符合比较好的结构模型．但是，由于计算的工作量是很繁重的，只有在结构中未知参数的数目比较少，从几何分析得出的可能解答又不太多时，才能够系统地应用尝试法．本章上几节的分析指出，晶体的结构因数与电势分布函数是一组傅氏变换对．晶体电势分布函数是周期函数，它与结构因数的傅氏变换关系可写成级数形式：

$$\phi(\mathbf{r})=\frac{h^2}{2\pi me\Omega}\sum_{\mathbf{r}^*}F\mathbf{r}^*\exp\{2\pi i\mathbf{r}^*\cdot\mathbf{r}\}. \qquad (10.19)$$

将实验得到的结构因数值代入上式就可计算$\phi(\mathbf{r})$．结构分析的结果表示为晶体单胞内的电势分布图，不仅可从电势分

布函数的最大值给出各类原子所在位置，还可从原子间的弱峰给出某些外层电子出现几率较大的位置，对研究化学键的性质提供重要的资料。

下面我们将简单地介绍电子衍射傅里叶分析的简单步骤，着重说明比较常用的 Patterson 函数的意义，并以测定碳和氢轻原子位置的两个结构分析事例作具体的说明。

10.5.1 结构分析傅里叶方法的程序

得到晶体的电子衍射图之后，可按下列步骤推导出晶体空间中各类原子的分布。

(1) 从衍射束的几何配置确定点阵单胞参数(5.4 节)，从衍射束的消光规律推断晶体的点阵类型(3.6.3 节)以及所属空间群(3.6.3 节)。

(2) 从实验的衍射强度找出结构因数的观测值(10.3.3 节)。如果动力学衍射效应比较显著，还要设法作修正，10.5.3 节将说明这种修正的一个例子。晶体的结构因数一般是复数，从实验强度找出的 $F_{观测}$ 只是复数的模，其相位角是不知道的。为此要构成一个 F^2 级数来推断出初步的结构模型，从中找出关于结构因数相位角的资料。

(3) Patterson 函数分析法。从测量强度中可以得到结构因数的量是 $|F_{r^*}|^2$ 或 $F_{r^*}\cdot F_{r^*}$，将它们作为系数构成的傅氏级数称为 patterson 函数。

$$P(x,y,z)=\frac{1}{\Omega}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}|F_{r^*}|^2\exp[2\pi i(hx+ky+lz)],\tag{10.20}$$

或写成便于与(10.5)式比较的积分形式

$$P(\mathbf{r}) = \int |F_{\mathbf{r}^*}|^2 \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}^*} \qquad (10.21)$$

它是正空间的函数，与电势分布函数 $\phi(r)$ 的关系是

$$P(\mathbf{r}) = \int \phi(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r} + \mathbf{r}') dV_{\mathbf{r}'}. \qquad (10.22)$$

为了说明这个函数的意义，先看其一维函数

$$P(x) = \int \phi(x') \phi(x + x') dx',$$

$\phi(x)$有原子列电势分布函数的含义. 以三个 原子 的原子列为例，见图 10.7 a，电势分布函数是

$$\phi(x) = \begin{cases} \phi_A & x = x_A \\ \phi_B & x = x_B \\ \phi_C & x = x_C \\ 0 & x \neq x_A, x_B, x_C. \end{cases}$$

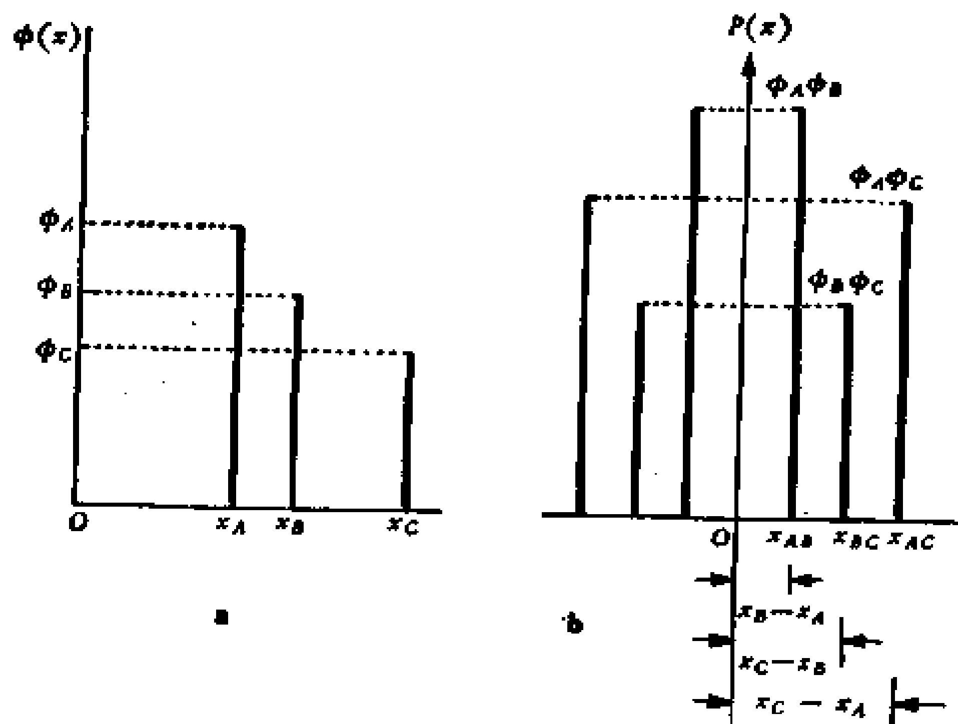


图 10.7 一维原子列电势分布函数与 Patterson 函数的关系

当 $x=0$，$P(0)=\int\phi^2(x')dx'=\phi_A^2+\phi_B^2+\phi_C^2$。

当 $x=x_B-x_A=x_{AB}$，因为 $\phi(x')$ 中只有在三个 x' 值处不为零，积分可只考虑这三点的值：

对于 $x'=x_A$，$\phi(x')=\phi(x_A)=\phi_A$；$\phi(x+x')=$

$$=\phi(x_B-x_A+x_A)=\phi_B$$

对于 $x'=x_B$，$\phi(x')=\phi_B$；$\phi(x+x')=\phi(2x_B-x_A)=0$

对于 $x'=x_C$，$\phi(x')=\phi_C$；$\phi(x+x')=0$

可见 $$P(x_{AB})=\phi_A\phi_B.$$

由此类推：

$$P(x_{AC})=\phi_A\phi_C,$$

$$P(x_{BC})=\phi_B\phi_C.$$

当 $x\neq 0, x_{AB}, x_{BC}, x_{AC}$ 时，$P(x)=0$，如图 10.7 b 所示。

由此可以看到 Patterson 函数的特点是(1) $P(x)$ 有一系列极大值 $P(x_{ij})$；(2)极大值处的位置 $x_{ij}=x_{AB}, x_{BC}, x_{AC}$ 等于原子间距；(3) $P(x_{ij})$ 的量值与第 i, j 原子的电势成正比；(4) Patterson 函数是中心对称的。对于三维的函数，如果用 $\mathbf{r}_n$ 表示单胞中原子的位矢，用 ϕ_n 表示这处势函数 $\phi(\mathbf{r}_n)$ 的极大值，则与之成中心反映对称的结构中的原子位置用 $\mathbf{r}_m$ 表示，相应势函数极大值为 ϕ_m，Patterson 函数就在 $\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m$ 的位置有极大值 $\phi_n\phi_m$。图 10.8 表示了一个二维 Patterson 函数与相应电势分布函数的关系。将 $\phi(\mathbf{r})$ 的点 1 (图 10.8 a) 逐次平移到 $\phi(-\mathbf{r})$ 函数的极大值处(图 10.8 b)，就可得到 Patterson 函数(图 10.8 c)。因此 Patterson 函数提供了原子间距及两原子电势乘积权重的全部资料。

N 个原子的原子间矢量($\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m$)共有 $N(N-1)$ 个(正反各算一次，不算 $\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_n$ 之类的零矢量)，但由于在 N 个原子中已把其中一个当作零点，所以我们只要知道 $(N-1)$ 个就能确定原子的坐标。问题在于怎样从 Patterson 函数分布图所提供

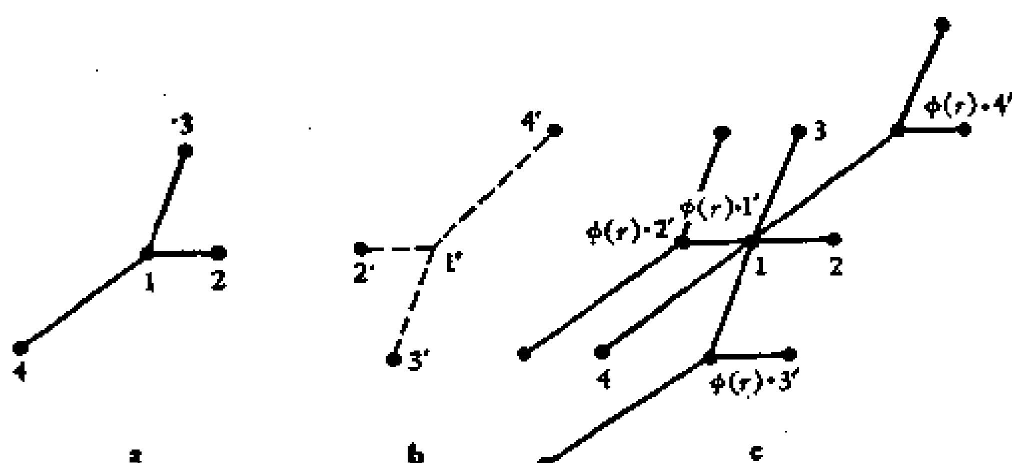


图 10.8 将电势分布函数 $\phi(\mathbf{r})$按 $\phi(-\mathbf{r})$分布的合成结果产生 Patterson 函数分布[2]

的 $N(N-1)$个矢量中找出$(N-1)$个正确的解，这是Patterson 函数分析法中的关键。在其他有关的物理性质和化学性质知识的配合下，就可能从 Patterson函数分布图反推出晶体的电势分布模型。例如，从晶体的化学式和密度就可推算晶胞中各类原子的个数。把这些数目的原子按已测定空间群的对称关系放进单胞内，相互间距又受 Patterson 函数分布图所提供的原子间矢量及电势权重的限制，综合利用这些资料就可以搭出初步的结构模型。

(4) 从所得模型计算结构因数$F_{计算}$。

(5) 估计初步模型的可靠程度。定义一个可靠性因子

$$R=\frac{\sum||F_{观测}|-|F_{计算}||}{\sum|F_{观测}|}, \qquad (10.23)$$

$|F_{观测}|$与$|F_{计算}|$愈接近，R的值愈小，可靠性愈好。

(6) 如果初步模型的R较大，就要修改原子坐标，提出第二个模型，再计算F，这样使R值减小。可能需要重复几次这个过程，使R值达到要求的值。

(7) 用观测得到的结构因数振幅值加上最佳计算值的相位按(10.5)式计算电势分布函数，构成二维或三维的电势分

布图。

(8) 根据电势分布函数提出最终结构模型。

10.5.2 测定立方冰中氢原子的位置

晶体结构中确定氢原子的位置和键合状态是现代结构分析工作中重要的问题之一。用X射线衍射法来确定氢原子位置有很大困难。这是因为：第一，氢原子只含一个电子，并且它的电子云也比其他重一些的原子的电子云分布得漫散，所以它散射X射线的能力是很弱的。第二，氢质量轻，它的热运动效应很显著，这也使氢原子的衍射效应进一步下降。第三，氢在晶体中的键合状态往往是共价键，这样也使氢本身的电子云密度降低。所以在X射线散射中，当 $\sin\theta/\lambda>0.5$ 即 $d<1$ 埃时，从散射强度就很难观察到氢原子的贡献。只有采用精心的实验，在低温记录衍射数据，以及在得到的电子云密度分布图中抽去较重原子的峰等等手段，才使X射线衍射方法有可能显示氢原子的位置。

中子衍射对考察氢原子的位置是有利的。质子散射中子的能力具有与其他原子核相同的数量级，并且中子衍射的散射曲线的变化仅与温度的影响有关，所以它最适于研究氢原子的热运动。

电子衍射是测定晶体中氢原子位置的重要手段。由于电子散射基本上是受原子中的正电势散射，所以电子衍射用来研究晶体中氢原子也是比较合适的。大家知道，氢与碳的原子序之比为1:6；对X射线而言，原子中心的电子密度，氢为 $\rho(0)_H=0.6-0.7$ 电子/埃^3，碳为7—10电子/埃^3，两者差12—15倍；对电子衍射而言，原子中心的电势，氢为 $\varphi(0)_H\approx30-50$ 伏，碳为 $\varphi(0)_C\approx150$ 伏，两者之比仅3—5倍。这就是说

电子衍射的方法较容易检测出轻原子的位置。下面以冰中氢原子位置的测定为例作一简单说明[15]。

在$-80^{\circ}C$以下低温冰的晶体结构是类似立方金刚石型，点阵常数 $a=6.36$ 埃，氧原子之间距离 2.75 埃。图 10.9 是观测衍射强度与假设的立方冰晶体模型的计算强度的比较。曲线 1 是$-190^{\circ}C$的实验强度；2 是按温度因数校正后的强度；3 是假设氢原子在氧一氧原子间的三等分位置作统计分布的模型的计算强度，氢氧原子间距约一埃；4 是假设氢原子在氧氧原子间的二等分位置的模型的计算强度；5 是不考虑氢原子的模型的计算强度。对比表明，曲线 3 与实验值符合较好。图 10.10 的电位傅里叶投影也确证了这一点，在那里，半个氢原子的电位集中于氧氧原子间的三等分位置；氢一氧原子的距离为 0.97 埃。

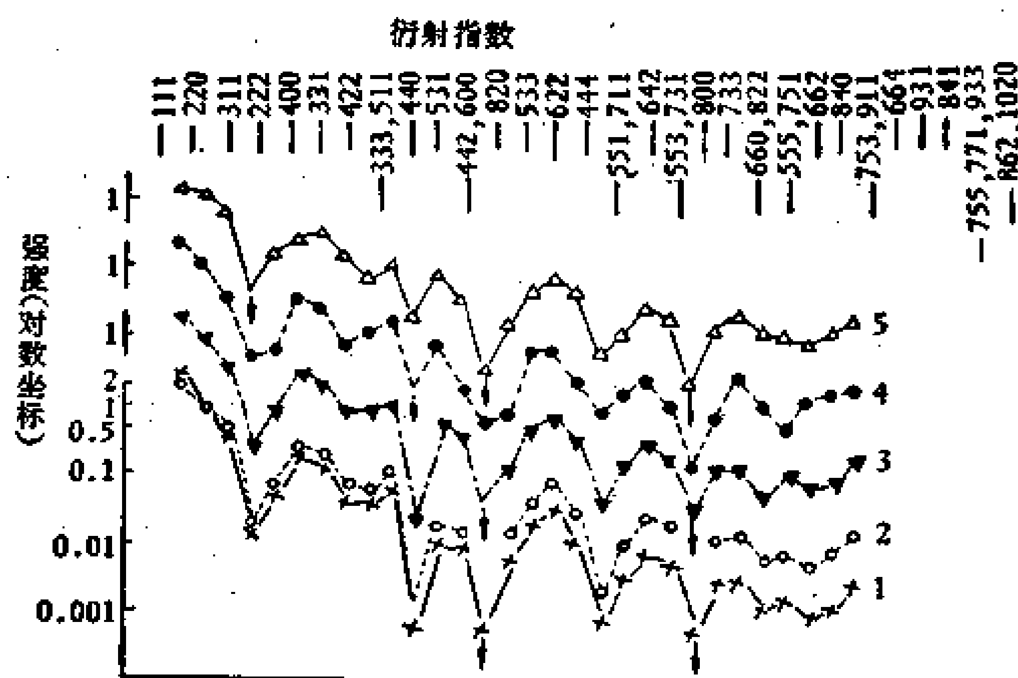


图 10.9 立方冰的实验与计算强度对比。小箭头表示强度为零

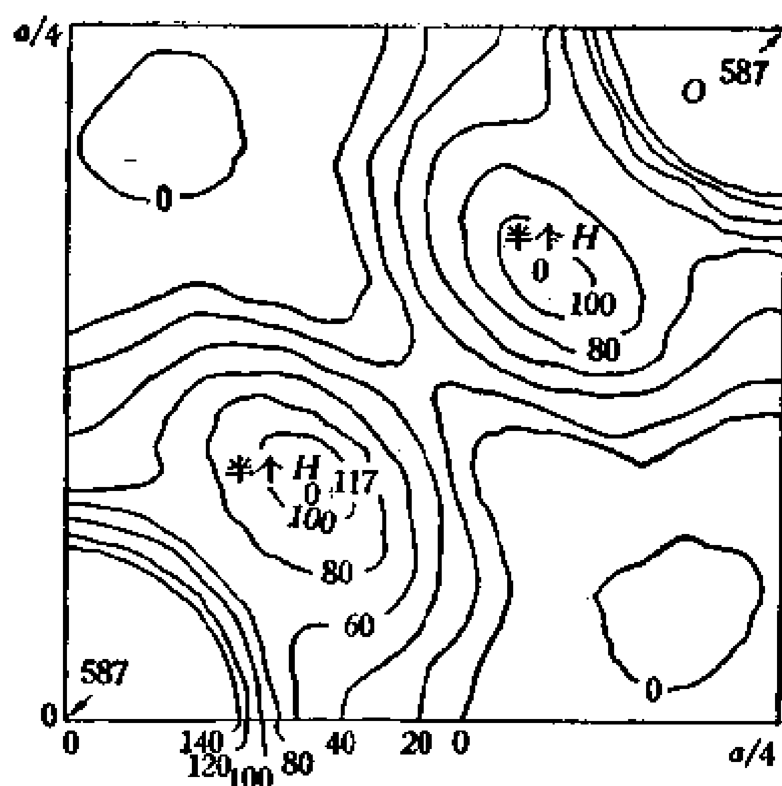


图 10.10 立方冰的电位傅里叶投影．等位线标注的单位是 0.37 伏埃

10.5.3 碳化镍中碳原子位置的测定

Ni_3C 经X射线衍射分析[16]确定为 $a_h=2.649$ 埃，$c_h=4.338$ 埃的六角点阵，Ni 在密堆六角位置，碳原子的位置未确定，推测在 0,0,0 和0,0,$\frac{1}{2}$处。用电子衍射确定 Ni_3C中碳原子位置是比较有利的，原子散射因数 f_C/f_{Ni} 在X射线为 1/7，而在电子衍射为 1/3。从 Ni_3C 的单晶与多晶电子衍射图可推断出晶体点阵为 $a=\sqrt{3}\,a_h=4.553$ 埃，$c=3C_h=12.92$ 埃的菱面体点阵或三重六角点阵[17]，空间群为 $R3c$ 或 $R\bar{3}c$。假定取有对称中心的$R\bar{3}c$，根据密排层堆垛模型推算出单胞内原子的位置是：

密排层堆垛号　　$A(C_1)\ B(C_2)\ A(C_3)\ B(C_1)\ A(C_2)\ B(C_3)A\cdots$

密排层原子种类　Ni C Ni C Ni C Ni C Ni C Ni C Ni…

(10.24)

图 10.11 是从 Ni_3C 的多晶电子衍射图中得到的 $I_{观测}$ 与根据(10.24)求得的计算积分强度相比较. 从中可以看出：(i) $I_{计算}$与 $I_{观测}$的趋向大致平行，但 R 因子高达 45%. (ii) 在低角度区 $I_{计算}>I_{观测}$，在高角度区 $I_{计算}<I_{观测}$. (iii) 强度高的衍射束计算与实验的偏差特别大.

$$S=\frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

图 10.11　Ni_3C 积分强度与散射角的关系[17]

○ $I_{观测}$　　× $I_{计算}$

由于对电子的原子散射因数随散射角增大而很快下降，所以平均来讲低角度的结构因数比较大，相应的动力学散射效应也比较强烈，所以观察值在这个区域比计算值要低. 在

高角度区情况正好相反。由此可见R因子之所以大是由于未修正动力衍射效应之故。图 10.12—10.15 列出了考虑动力衍射效应的不同强烈程度之后作出的傅氏分析结果。图 10.12 是用(hki_0)反射的F^2级数作出的 Patterson 函数在基面上的投影分布图。在$\left(-\frac{1}{3},0\right)$和$\left(\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)$处的高峰表示 Ni 原子间的间距。在$a_h$零点的高峰既代表 Ni 原子间距，又代表 C 原子间距，所以它的峰值更高。图 10.13 是按运动学衍射的$I\propto F^2$关系作的二维傅里叶图，可以在$\left(\frac{1}{3},0\right)$和$\left(\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)$的六角密堆位置上看到 Ni 原子的电势峰，但与 C 原子投影位置对应的电势峰却不出现，这显然是不可取的。图10.14 是按纯动力学衍射的$I\propto F$关系作的二维电势分布图，除了 Ni 原子的电势峰之外，还清楚地显现出在(0,0)，$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3}\right)$，$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3}\right)$，$\left(\frac{1}{3},\frac{\bar{1}}{3}\right)$位置的$C$原子电势峰。虽然这时电势分布图已得到定性符合的结果，但R因子并未改善。为此试探了$I_{修正}=f(x)I_{观测}$关系中$f(x)$的几种可能形式，发现某一种$f(x)$函数能使R因子减少到 15%，利用这个$I_{修正}\propto F^2$关系

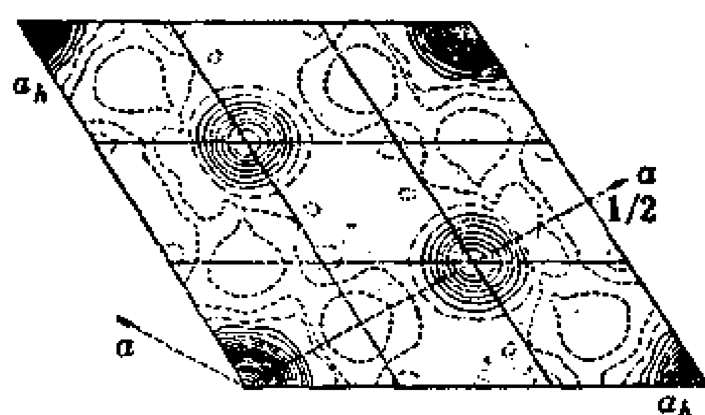


图 10.12 二维 Patterson 函数图[17]，Ni_3C[001]方向

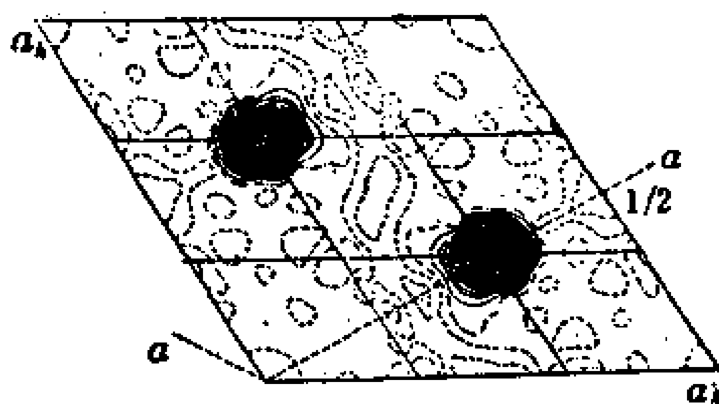


图 10.13 $I \propto F^2$ 关系的二维电势分布图[17]，Ni_3C[001]方向

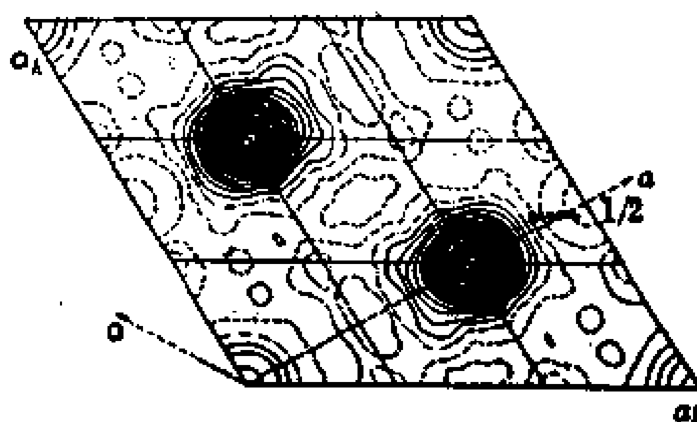


图 10.14 $I \propto F$ 关系的二维电势分布图[17]，Ni_3C[001]方向

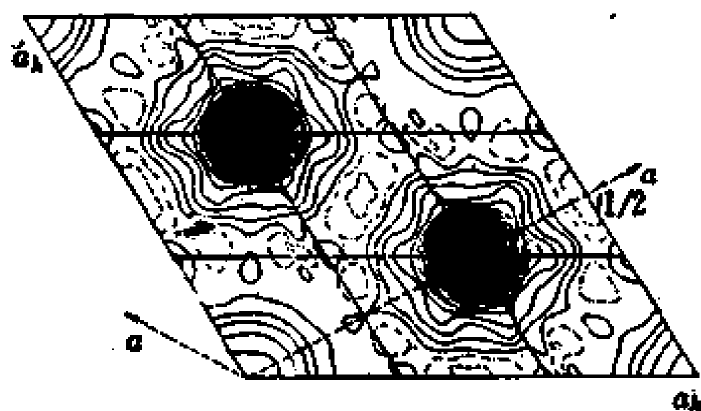
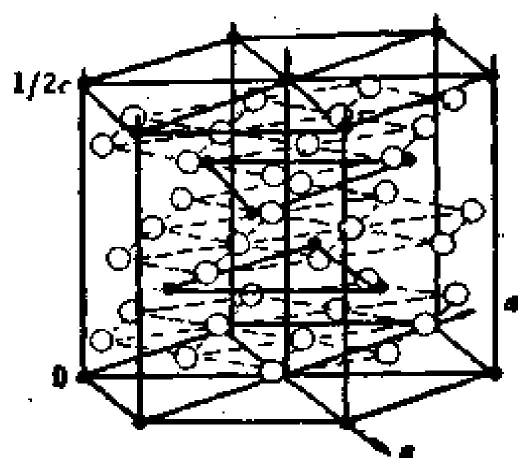
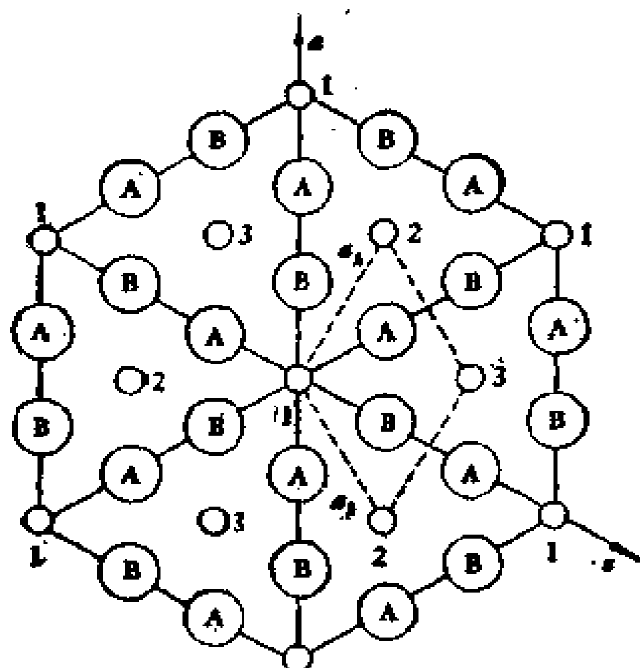


图 10.15 修正后的 $I \propto F^2$ 关系的二维电势分布图[17]，Ni_3C [001]方向

作出的二维电势分布图 10.15，结果最佳。Ni_3C 电子衍射结构分析的傅里叶方法至此完全确定了C原子的位置，与(10.24)式给出的完全吻合。图 10.16 a 画出了 Ni_3C 半个单胞内原子的分布，为了便于与 Patterson 函数二维分布图及电势分布函数二维投影图对比，在图 10.16 b 画出了六角基面的原子投影位置。



a. 半个单胞



b. 在基面上原子投影位置

图 10.16 Ni_3C 单胞内原子分布图[17]

参 考 文 献

[1] Z. G. Pinsker: Electron Diffraction (1953).

[2] B. K. Vainshtein: Structure Analysis by Electron Diffraction (1964).

[3] J. M. Cowley: *Progress in Material Science*, 13(1967).

[4] 李方华：物理学报，19 (1963)，735.

[5] J. A. Gard: Proc. 2nd European Reg. Conf. Electron Microsc., Delft, 1960, Vol. 1, 203.

[6] N. W. Grimes: *Phil. Mag.*, **26** (1972), 1217, *J. Phys. C*, **6** (1973). L78.

[7] L. Hwang等：*Phil. Mag.*, **28** (1973), 241.

[8] J. M. Cowley and A. L. G. Rees: *Reports on Progress in Physics*, **21** (1958), 165.

[9] P. B. Hirsch et al.: Electron Microscopy of Thin Crystals (1965), 503.

[10] A. Westgren: *Jernkontorets Annaler*, **117** (1933), 501. Nature **132** (1933), 480.

[11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1 (1952).

[12] Y. Ohmori: *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, **11** (1974), 341.

[13] F. R. Morral: *J. I. S. I.*, **130** (1934), 419.

[14] R. Oshima等：*Met. Trans.*, **3** (1972), 2163.

[15] G. Honjo等：*Acta Cryst.*, **10** (1957), 710.

[16] B. Jacobson and A. Westgren: *Zs. f. Phys. Chem.* **B20** (1933), 361.

[17] S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Japan*. **13** (1958), 1005.

[18] M.Tokonami, H. Horiuchi: *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 122.

附录 A　立方晶系的夹角关系

在立方晶系中，点阵平面间的夹角 Φ 与点阵常数无关，仅取决于点阵平面的指数 $h_1\ k_1\ l_1$ 及 $h_2\ k_2\ l_2$：

$$\cos\Phi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2}\sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}}$$

因此可将低指数点阵平面间的夹角计算出列于表 A.1 中，以备标定电子衍射斑点的指数时备查。两个点阵平面族 $\{h_1\ k_1\ l_1\}$ 及 $\{h_2\ k_2\ l_2\}$ 之间的夹角可能不止一个，具体数值与 $h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2$ 有关，因此在表 A.1 中给出的夹角后面将此数值一併列出（括号内的整数）。这对于确定点阵平面的具体指数是很有用的。

表 A.1 中给出的夹角关系也适用于两个点阵方向间的夹角。

表 A.1 立方晶系的夹角关系

	100	110	111	210	211	221	310	311
100	90° 0′(0)	45° 0′(1) 90° 0′(0)	54°44′(1)	26°34′ (2) 63°26′ (1) 90° 0′ (0)	35°16′ (2) 65°54′ (1)	48°11′ (2) 70°32′ (1)	18°26′ (3) 71°34′ (1) 90° 0′ (0)	25°14′ (3) 72°27′ (1)
110	45° 0′(1) 90° 0′(0)	60° 0′(1) 90° 0′(0)	35°16′(2) 90° 0′(0)	18°26′ (3) 50°46′ (2) 71°34′ (1)	30° 0′ (3) 54°44′ (2) 73°13′ (1) 90° 0′ (0)	19°28′ (4) 45° 0′ (3) 76°22′ (1) 90° 0′ (0)	26°34′ (4) 47°52′ (3) 63°26′ (2) 77° 5′ (1)	31°29′ (4) 64°46′ (2) 90° 0′ (0)
111	54°44′(1)	35°16′(2) 90° 0′(0)	70°32′(1)	39°14′ (3) 75° 2′ (1)	19°28′ (4) 61°52′ (2) 90° 0′ (0)	15°48′ (5) 54°44′ (3) 78°54′ (1)	43° 5′ (4) 68°35′ (2)	29°30′ (5) 58°31′ (3) 79°58′ (1)
210	26°34′(2) 63°26′(1) 90° 0′(0)	18°26′(3) 50°46′(2) 71°34′(1)	39°14′(3) 75° 2′(1)	36°52′ (4) 53° 8′ (3) 66°25′ (2) 78°28′ (1) 90° 0′ (0)	24° 6′ (5) 43° 5′ (4) 56°47′ (3) 79°29′ (1) 90° 0′ (0)	26°34′ (6) 41°49′ (5) 53°24′ (4) 63°26′ (3) 72°39′ (2) 90° 0′ (0)	8° 8′ (7) 31°57′ (6) 45° 0′ (5) 64°54′ (3) 73°34′ (2) 81°52′ (1)	19°17′ (7) 47°36′ (5) 66° 8′ (3) 82°15′ (1)
211	35°16′(2) 65°54′(1)	30° 0′(3) 54°44′(2) 73°13′(1) 90° 0′(0)	19°28′(4) 61°52′(2) 90° 0′(0)	24° 6′ (5) 43° 5′ (4) 56°47′ (3) 79°29′ (1) 90° 0′ (0)	33°33′ (5) 48°11′ (4) 60° 0′ (3) 70°32′ (2) 80°24′ (1)	17°43′ (7) 35°16′ (6) 47° 7′ (5) 65°54′ (3) 74°12′ (2) 82°11′ (1)	25°21′ (7) 49°48′ (5) 58°55′ (4) 75° 2′ (2) 82°35′ (1)	10° 2′ (8) 42°24′ (6) 60°30′ (4) 75°45′ (2) 90° 0′ (0)
221	48°11′(2) 70°32′(1)	19°28′(4) 45° 0′(3) 76°22′(1) 90° 0′(0)	15°48′(5) 54°44′(3) 78°54′(1)	26°34′ (6) 41°49′ (5) 53°24′ (4) 63°26′ (3) 72°39′ (2) 90° 0′ (0)	17°43′ (7) 35°16′ (6) 47° 7′ (5) 65°54′ (3) 74°12′ (2) 82°11′ (1)	27°16′ (8) 38°57′ (7) 63°37′ (4) 83°37′ (1) 90° 0′ (0)	32°31′ (8) 42°27′ (7) 58°12′ (5) 65° 4′ (4) 83°57′ (1)	25°14′ (9) 45°17′ (7) 59°50′ (5) 72°27′ (3) 84°14′ (1)
310	18°26′(3) 71°34′(1) 90° 0′(0)	26°34′(4) 47°52′(3) 63°26′(2) 77° 5′(1)	43° 5′(4) 68°35′(2)	8° 8′ (7) 31°57′ (6) 45° 0′ (5) 64°54′ (3) 73°34′ (2) 81°52′ (1)	25°21′ (7) 49°48′ (5) 58°55′ (4) 75° 2′ (2) 82°35′ (1)	32°31′ (8) 42°27′ (7) 58°12′ (5) 65° 4′ (4) 83°57′ (1)	25°51′ (9) 36°52′ (8) 53° 8′ (6) 72°31′ (3) 84°16′ (1) 90° 0′ (0)	17°33′(10) 40°17′ (8) 55° 6′ (6) 67°35′ (4) 79° 0′ (2) 90° 0′ (0)

（括号内是 $h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2$ 的数值）

320	321	411	331	332	511	531	
33°41′ (3) 56°19′ (2) 90° 0′ (0)	36°42′ (3) 57°41′ (2) 74°30′ (1)	19°28′ (4) 76°22′ (1)	46°30′ (3) 76°44′ (1)	50°14′ (3) 64°46′ (2)	15°48′ (5) 78°54′ (1)	32°19′ (5) 59°32′ (3) 80°16′ (1)	100
11°19′ (5) 53°58′ (3) 66°54′ (2) 78°41′ (1)	19° 6′ (5) 40°54′ (4) 55°28′ (3) 67°48′ (2) 79° 6′ (1)	83°33′ (5) 60° 0′ (3) 70°32′ (2) 90° 0′ (0)	13°16′ (6) 49°33′ (4) 71° 4′ (2) 90° 0′ (0)	25°14′ (6) 41° 5′ (5) 81°20′ (1) 90° 0′ (0)	35°16′ (6) 57° 1′ (4) 74°12′ (2) 90° 0′ (0)	17° 1′ (8) 44°11′ (6) 61°26′ (4) 76°10′ (2)	110
36°49′ (5) 80°47′ (1)	22°12′ (6) 51°53′ (4) 72° 1′ (2) 90° 0′ (0)	35°16′ (6) 57° 1′ (4) 74°12′ (2)	22° 0′ (7) 48°32′ (5) 82°23′ (1)	10° 2′ (8) 60°30′ (4) 75°45′ (2)	38°57′ (7) 56°15′ (5) 70°32′ (3)	28°34′ (9) 46°55′ (7) 72°59′ (3) 84°24′ (1)	111
7° 8′ (8) 29°45′ (7) 41°55′ (6) 60°15′ (4) 68° 9′ (3) 75°38′ (2) 82°53′ (1)	17° 1′ (8) 33°13′ (7) 53°18′ (5) 61°26′ (4) 68°59′ (3) 83° 8′ (1) 90° 0′ (0)	18°26′ (9) 42°27′ (7) 50°46′ (6) 71°34′ (3) 77°50′ (2) 83°57′ (1)	22°34′ (9) 44° 6′ (7) 59° 8′ (5) 72° 4′ (3) 84° 7′ (1)	30°54′ (9) 40°17′ (8) 46° 8′ (7) 67°35′ (4) 73°23′ (3) 84°32′ (1)	18°47′ (11) 39°14′ (9) 52°57′ (7) 75° 2′ (3) 85° 4′ (1)	10°40′ (13) 33°45′ (11) 47° 8′ (9) 58° 3′ (7) 67°48′ (5) 76°54′ (3) 85°40′ (1)	210
25° 4′ (8) 37°34′ (7) 55°31′ (5) 63° 4′ (4) 83°30′ (1)	10°54′ (9) 29°12′ (8) 40°12′ (7) 49° 6′ (6) 56°56′ (5) 70°54′ (3) 77°24′ (2) 83°44′ (1) 90° 0′ (0)	15°48′ (10) 39°40′ (8) 47°39′ (7) 54°44′ (6) 61°14′ (5) 73°13′ (3) 84°29′ (1)	20°31′ (10) 41°28′ (8) 68° 0′ (4) 79°12′ (2)	16°47′ (11) 29°30′ (10) 52°28′ (7) 64°12′ (5) 69°38′ (4) 79°58′ (2) 85° 0′ (1)	19°28′ (12) 38°13′ (10) 51° 3′ (8) 61°53′ (6) 71°41′ (4) 80°58′ (2)	14°58′ (14) 34° 5′ (12) 46°22′ (10) 56°30′ (8) 65°32′ (6) 73°59′ (4) 82° 4′ (2) 90° 0′ (0)	211
22°24′ (10) 42°18′ (8) 49°40′ (7) 68°18′ (4) 79°21′ (2) 84°42′ (1)	11°29′ (11) 27° 1′ (10) 36°42′ (9) 57°41′ (6) 63°33′ (5) 74°30′ (3) 79°44′ (2) 84°53′ (1)	30°12′ (11) 45° 0′ (9) 51° 3′ (8) 56°38′ (7) 66°52′ (5) 71°41′ (4) 90° 0′ (0)	6°13′ (13) 32°44′ (11) 57°36′ (7) 67°31′ (5) 85°37′ (1)	5°46′ (14) 22°30′ (13) 44°43′ (10) 60°10′ (7) 69°11′ (5) 81°50′ (2) 85°55′ (1)	35°30′ (13) 45° 7′ (11) 54°44′ (9) 63°19′ (7) 71°17′ (5) 86°19′ (1)	16°42′ (17) 32°19′ (15) 42°54′ (13) 51°42′ (11) 59°32′ (9) 73°38′ (5) 80°16′ (3) 86°46′ (1)	221
15°15′ (11) 37°52′ (9) 52° 8′ (7) 58°15′ (6) 74°45′ (3) 79°54′ (2)	21°37′ (11) 32°19′ (10) 40°29′ (9) 47°28′ (8) 53°44′ (7) 59°32′ (6) 65° 0′ (5) 75°19′ (3) 85° 9′ (1) 90° 0′ (0)	14°19′ (13) 34°56′ (11) 58°33′ (7) 72°39′ (4) 81°26′ (2) 85°44′ (1)	29°28′ (12) 43°29′ (10) 54°31′ (8) 64°12′ (6) 90° 0′ (0)	36° 0′ (12) 42° 8′ (11) 52°39′ (9) 61°50′ (7) 66° 8′ (6) 78°20′ (3)	13°10′ (16) 31°34′ (14) 60°52′ (8) 75°55′ (4) 83° 1′ (2)	15°49′ (18) 31°13′ (16) 41°33′ (14) 50° 6′ (12) 57°41′ (10) 64°41′ (8) 71°18′ (6) 77°39′ (4) 83°52′ (2) 90° 0′ (0)	310

	100	110	111	210	211	221	310	311
311	25°14′(3) 72°27′(1)	31°29′(4) 64°46′(2) 90° 0′(0)	29°30′(5) 58°31′(3) 79°58′(1)	19°17′ (7) 47°36′ (5) 66° 8′ (3) 82°15′ (1)	10° 2′ (8) 42°24′ (6) 60°30′ (4) 75°45′ (2) 90° 0′ (0)	25°14′ (9) 45°17′ (7) 59°50′ (5) 72°27′ (3) 84°14′ (1)	17°33′(10) 40°17′ (8) 55° 6′ (6) 67°35′ (4) 79° 0′ (2) 90° 0′ (0)	35° 6′ (9) 50°29′ (7) 62°58′ (5) 84°47′ (1)
320	33°41′(3) 56°19′(2) 90° 0′(0)	11°19′(5) 53°58′(3) 66°54′(2) 78°41′(1)	36°49′(5) 80°47′(1)	7° 8′ (8) 29°45′ (7) 41°55′ (6) 60°15′ (4) 68° 9′ (3) 75°38′ (2) 82°53′ (1)	25° 4′ (8) 37°34′ (7) 55°31′ (5) 63° 4′ (4) 83°30′ (1)	22°24′(10) 42°18′ (8) 49°40′ (7) 68°18′ (4) 79°21′ (2) 84°42′ (1)	15°15′(11) 37°52′ (9) 52° 8′ (7) 58°15′ (6) 74°45′ (3) 79°54′ (2)	23° 6′(11) 41°11′ (9) 54°10′ (7) 65°17′ (5) 75°28′ (3) 85°12′ (1)
321	36°42′(3) 57°41′(2) 74°30′(1)	19° 6′(5) 40°54′(4) 55°28′(3) 67°48′(2) 79° 6′(1)	22°12′(6) 51°53′(4) 72° 1′(2) 90° 0′(0)	17° 1′ (8) 33°13′ (7) 53°18′ (5) 61°26′ (4) 68°59′ (3) 83° 8′ (1) 90° 0′ (0)	10°54′ (9) 29°12′ (8) 40°12′ (7) 49° 6′ (6) 56°56′ (5) 70°54′ (3) 77°24′ (2) 83°44′ (1) 90° 0′ (0)	11°29′(11) 27° 1′(10) 36°42′ (9) 57°41′ (6) 63°33′ (5) 74°30′ (3) 79°44′ (2) 84°53′ (1)	21°37′(11) 32°19′(10) 40°29′ (9) 47°28′ (8) 53°44′ (7) 59°32′ (6) 65° 0′ (5) 75°19′ (3) 85° 9′ (1) 90° 0′ (0)	14°46′(12) 36°19′(10) 49°52′ (8) 61° 5′ (6) 71°12′ (4) 80°44′ (2)
411	19°28′(4) 76°22′(1)	33°33′(5) 60° 0′(3) 70°32′(2) 90° 0′(0)	35°16′(6) 57° 1′(4) 74°12′(2)	18°26′ (9) 42°27′ (7) 50°46′ (6) 71°34′ (3) 77°50′ (2) 83°57′ (1)	15°48′(10) 39°40′ (8) 47°39′ (7) 54°44′ (6) 61°14′ (5) 73°13′ (3) 84°29′ (1)	30°12′(11) 45° 0′ (9) 51° 3′ (8) 56°38′ (7) 66°52′ (5) 71°41′ (4) 90° 0′ (0)	14°19′(13) 34°56′(11) 58°33′ (7) 72°39′ (4) 81°26′ (2) 85°44′ (1)	5°46′(14) 31°29′(12) 44°43′(10) 55°21′ (8) 64°46′ (6) 81°50′ (4) 90° 0′ (0)
331	46°30′(3) 76°44′(1)	13°16′(6) 49°33′(4) 71° 4′(2) 90° 0′(0)	22° 0′(7) 48°32′(5) 82°23′(1)	22°34′ (9) 44° 6′ (7) 59° 8′ (5) 72° 4′ (3) 84° 7′ (1)	20°31′(10) 41°28′ (8) 68° 0′ (4) 79°12′ (2)	6°13′(13) 32°44′(11) 57°38′ (7) 67°31′ (5) 85°37′ (1)	29°28′(12) 43°29′(10) 54°31′ (8) 64°12′ (6) 90° 0′ (0)	25°57′(13) 40°27′(11) 51°30′ (9) 61° 2′ (7) 69°46′ (5) 78° 1′ (3)

320	321	411	331	332	511	531	
23° 6′(11) 41°11′ (9) 54°10′ (7) 65°17′ (5) 75°28′ (3) 85°12′ (1)	14°46′(12) 36°19′(10) 49°52′ (8) 61° 5′ (6) 71°12′ (4) 80°44′ (2)	5°46′(14) 31°29′(12) 44°43′(10) 55°21′ (8) 64°46′ (6) 81°50′ (4) 90° 0′ (0)	25°57′(13) 40°27′(11) 51°30′ (9) 61° 2′ (7) 69°46′ (5) 78° 1′ (3)	25°51′(14) 39°31′(12) 50° 0′(10) 59° 3′ (8) 67°19′ (6) 75° 6′ (4) 90° 0′ (0)	9°27′(17) 29°30′(15) 41° 2′(13) 58°31′ (9) 66° 2′ (7) 79°58′ (3) 86°40′ (1)	14°28′(19) 29°57′(17) 40° 8′(15) 48°30′(13) 55°54′(11) 75°14′ (5) 81°12′ (3) 87° 5′ (1)	311
22°37′(12) 46°11′ (9) 62°31′ (6) 67°23′ (5) 72° 5′ (4) 90° 0′ (0)	15°30′(13) 27°11′(12) 35°23′(11) 48° 9′ (9) 53°38′ (8) 58°45′ (7) 68°15′ (5) 72°45′ (4) 77° 9′ (3) 85°45′ (1) 90° 0′ (0)	23°46′(14) 44° 1′(11) 49°11′(10) 70°55′ (5) 86°15′ (1)	17°22′(15) 45°35′(11) 55° 4′ (9) 63°33′ (7) 79° 0′ (3)	27°30′(15) 39°46′(13) 44°48′(12) 72°48′ (5) 79°47′ (3) 90° 0′ (0)	24°51′(17) 45° 4′(13) 68° 4′ (7) 74°31′ (5) 86°56′ (1)	10° 6′(21) 27° 2′(19) 37° 9′(17) 52°27′(13) 58°57′(11) 65° 8′ (9) 70°51′ (7) 81°55′ (3) 87°10′ (1)	320
15°30′(13) 27°11′(12) 35°23′(11) 48° 9′ (9) 53°38′ (8) 58°45′ (7) 68°15′ (5) 72°45′ (4) 77° 9′ (3) 85°45′ (1) 90° 0′ (0)	21°47′(13) 31° 0′(12) 38°13′(11) 44°25′(10) 50° 0′ (9) 60° 0′ (7) 64°37′ (6) 69° 5′ (5) 73°24′ (4) 81°47′ (2) 85°54′ (1)	19° 6′(15) 35° 1′(13) 40°54′(12) 46° 8′(11) 50°57′(10) 55°28′ (9) 67°48′ (6) 71°38′ (5) 75°24′ (4) 79° 6′ (3) 86°23′ (1)	11°11′(16) 30°52′(14) 42°38′(12) 52°11′(10) 60°38′ (8) 68°25′ (6) 75°48′ (4) 82°57′ (2) 90° 0′ (0)	14°23′(17) 24°16′(16) 31°16′(15) 42°12′(13) 55°16′(10) 59° 9′ (9) 62°53′ (8) 73°27′ (5) 80° 9′ (3) 83°27′ (2) 86°44′ (1)	22°12′(18) 34°37′(16) 43°56′(14) 51°53′(12) 59° 3′(10) 65°42′ (8) 72° 1′ (6) 78° 8′ (4) 90° 0′ (0)	6°21′(22) 25°23′(20) 35°36′(18) 43°43′(16) 50°46′(14) 57°10′(12) 63° 9′(10) 68°49′ (8) 74°16′ (6) 79°35′ (4) 84°49′ (2) 90° 0′ (0)	321
23°46′(14) 44° 1′(11) 49°11′(10) 70°55′ (5) 86°15′ (1)	19° 6′(15) 35° 1′(13) 40°54′(12) 46° 8′(11) 50°57′(10) 55°28′ (9) 67°48′ (6) 71°38′ (5) 75°24′ (4) 79° 6′ (3) 86°23′ (1)	27°16′(16) 38°57′(14) 60° 0′ (9) 67° 7′ (7) 86°49′ (1)	30° 6′(16) 40°48′(14) 57°16′(10) 64°22′ (8) 77°31′ (4) 83°47′ (2)	31°19′(17) 45°17′(14) 49°13′(13) 56°27′(11) 66°18′ (8) 69°24′ (7) 84°14′ (2)	3°40′(22) 24°53′(20) 35°16′(18) 63° 1′(10) 66°43′ (8) 84°48′ (2) 90° 0′ (0)	17° 1′(24) 28°47′(22) 44°11′(18) 50°24′(16) 61°26′(12) 71°25′ (8) 76°10′ (6) 80°50′ (4) 85°26′ (2)	411
17°22′(15) 45°35′(11) 55° 4′ (9) 63°33′ (7) 79° 0′ (3)	11°11′(16) 30°52′(14) 42°38′(12) 52°11′(10) 60°38′ (8) 68°25′ (6) 75°48′ (4) 82°57′ (2) 90° 0′ (0)	30° 6′(16) 40°48′(14) 57°16′(10) 64°22′ (8) 77°31′ (4) 83°47′ (2)	26°31′(17) 37°52′(15) 61°44′ (9) 80°55′ (3) 86°59′ (1)	11°59′(20) 28°18′(18) 38°30′(16) 54° 4′(12) 72°56′ (6) 84°23′ (2) 90° 0′ (0)	32°59′(19) 41°22′(17) 54°58′(13) 60°57′(11) 77°15′ (5) 87°28′ (1)	14°12′(25) 26°53′(23) 35°29′(21) 48°46′(17) 54°26′(15) 64°45′(11) 69°34′ (9) 74°15′ (7) 78°49′ (5) 87°47′ (1)	331

	100	110	111	210	211	221	310	311
332	50°14′(3) 64°46′(2)	25°14′(6) 41° 5′(5) 81°20′(1) 90° 0′(0)	10° 2′(8) 60°30′(4) 75°45′(2)	30°54′ (9) 40°17′ (8) 48° 8′ (7) 67°35′ (4) 73°23′ (3) 84°32′ (1)	16°47′(11) 29°30′(10) 52°28′ (7) 64°12′ (5) 69°38′ (4) 79°58′ (2) 85° 0′ (1)	6°46′(14) 22°30′(13) 44°43′(10) 60°10′ (7) 69°11′ (5) 81°50′ (2) 85°55′ (1)	36° 0′(12) 42° 4′(11) 52°39′ (9) 61°50′ (7) 66° 8′ (6) 78°20′ (3)	25°51′(14) 39°31′(12) 50° 0′(10) 59° 3′ (8) 67°19′ (6) 75° 6′ (4) 90° 0′ (0)
511	15°48′(5) 78°64′(1)	35°16′(6) 57° 1′(4) 74°12′(2) 90° 0′(0)	38°57′(7) 56°15′(5) 70°32′(3)	18°47′(11) 39°14′ (9) 52°57′ (7) 75° 2′ (3) 85° 4′ (1)	19°28′(12) 38°13′(10) 51° 3′ (8) 61°53′ (6) 71°41′ (4) 80°58′ (2)	33°30′(13) 45° 7′(11) 54°44′ (9) 63°19′ (7) 71°17′ (5) 85°19′ (1)	13°10′(16) 31°34′(14) 60°52′ (8) 75°55′ (4) 83° 1′ (2)	9°27′(17) 29°30′(15) 41° 2′(13) 58°31′ (9) 66° 2′ (7) 79°58′ (3) 86°40′ (1)
531	32°19′(5) 59°32′(3) 80°16′(1)	17° 1′(8) 44°11′(6) 61°26′(4) 76°10′(2)	28°34′(8) 46°55′(7) 72°59′(3) 84°24′(1)	10°40′(13) 33°45′(11) 47° 8′ (9) 58° 3′ (7) 67°48′ (5) 76°54′ (3) 85°40′ (1)	14°58′(14) 34° 6′(12) 46°22′(10) 56°30′ (8) 65°32′ (6) 73°59′ (4) 82° 4′ (2) 90° 0′ (0)	16°42′(17) 32°19′(15) 42°54′(13) 51°42′(11) 59°32′ (9) 73°38′ (5) 80°16′ (3) 86°46′ (1)	15°49′(18) 31°13′(16) 41°33′(14) 50° 6′(12) 57°41′(10) 64°41′ (8) 71°18′ (6) 77°39′ (4) 83°52′ (2) 90° 0′ (0)	14°28′(19) 29°57′(17) 40° 8′(15) 48°30′(13) 55°54′(11) 75°14′ (5) 81°12′ (3) 87° 5′ (1)

续表

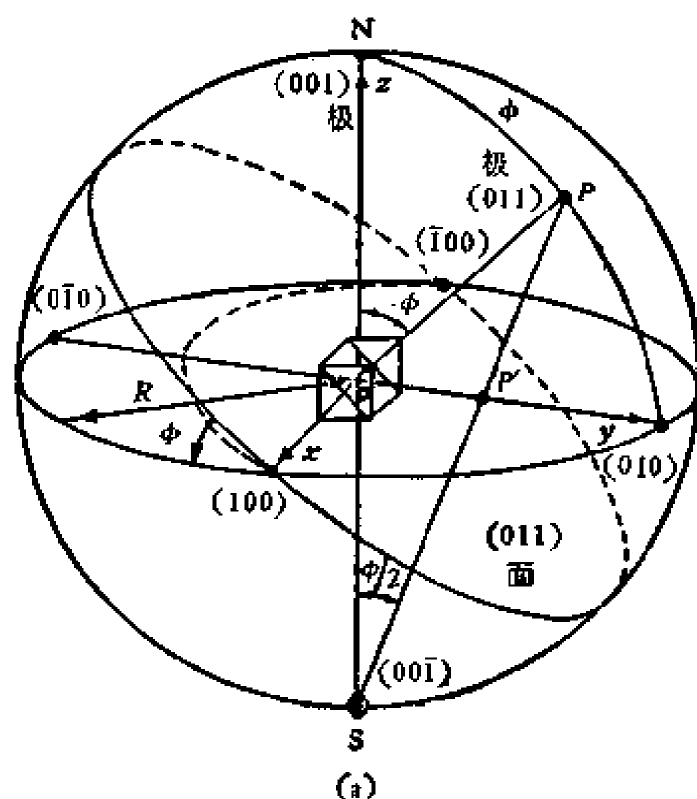
320	321	411	331	332	511	531	
27°30′(15) 39°46′(13) 44°48′(12) 72°48′ (5) 79°47′ (3) 90° 0′ (0)	14°23′(17) 24°16′(16) 31°16′(15) 42°12′(13) 55°16′(10) 59° 9′ (9) 62°53′ (8) 73°27′ (5) 80° 9′ (3) 83°27′ (2) 86°44′ (1)	31°19′(17) 45°17′(14) 49°13′(13) 56°27′(11) 66°18′ (8) 69°24′ (7) 84°14′ (2)	11°59′(20) 28°18′(18) 38°30′(16) 54° 4′(12) 72°56′ (6) 84°23′ (2) 90° 0′ (0)	17°20′(21) 50°29′(14) 65°51′ (9) 79°31′ (4) 82°10′ (3)	34°51′(20) 48°58′(16) 54°56′(14) 65°47′(10) 80°33′ (4)	20°27′(26) 30° 8′(24) 37°33′(22) 49°33′(18) 54°47′(16) 64°23′(12) 73°15′ (8) 77°31′ (6) 81°43′ (4) 85°52′ (2)	332
24°51′(17) 46° 4′(13) 68° 4′ (7) 74°31′ (5) 86°56′ (1)	22°12′(18) 34°37′(16) 43°56′(14) 51°53′(12) 59° 3′(10) 65°42′ (8) 72° 1′ (6) 78° 8′ (4) 90° 0′ (0)	3°40′(22) 24°53′(20) 35°16′(18) 63° 1′(10) 68°43′ (8) 84°48′ (2) 90° 0′ (0)	32°59′(19) 41°22′(17) 54°58′(13) 60°57′(11) 77°15′ (5) 87°28′ (1)	34°51′(20) 48°58′(16) 54°56′(14) 65°47′(10) 80°33′ (4)	22°11′(25) 31°35′(23) 65°57′(11) 70°32′ (9) 87°53′ (1)	19°22′(29) 28°34′(27) 41°34′(23) 46°55′(21) 51°49′(19) 64°59′(13) 69° 2′(11) 72°59′ (9) 76°50′ (7) 84°24′ (3)	511
10° 6′(21) 27° 2′(19) 37° 9′(17) 52°27′(13) 58°57′(11) 65° 3′ (9) 70°51′ (7) 81°55′ (3) 87°19′ (1)	6°21′(22) 25°23′(20) 35°36′(18) 43°43′(16) 50°46′(14) 57°10′(12) 63° 9′(10) 68°49′ (8) 74°16′ (6) 79°35′ (4) 84°49′ (2) 90° 0′ (0)	17° 1′(24) 28°47′(22) 44°11′(18) 50°24′(16) 61°26′(12) 71°25′ (8) 76°10′ (6) 80°50′ (4) 85°26′ (2)	14°12′(25) 26°53′(23) 35°29′(21) 48°46′(17) 54°26′(15) 64°45′(11) 69°34′ (9) 74°15′ (7) 78°49′ (5) 87°47′ (1)	20°27′(26) 30° 8′(24) 37°33′(22) 49°33′(18) 54°47′(16) 64°23′(12) 73°15′ (8) 77°31′ (6) 81°43′ (4) 85°52′ (2)	19°22′(29) 28°34′(27) 41°34′(23) 46°55′(21) 51°49′(19) 64°59′(13) 69° 2′(11) 72°59′ (9) 76°50′ (7) 84°24′ (3)	19°28′(33) 27°40′(31) 34° 3′(29) 44°25′(25) 48°55′(23) 57° 7′(19) 60°56′(17) 64°37′(15) 68°12′(13) 75° 6′ (9) 78°28′ (7) 88°22′ (1)	531

附录B 极射赤面投影

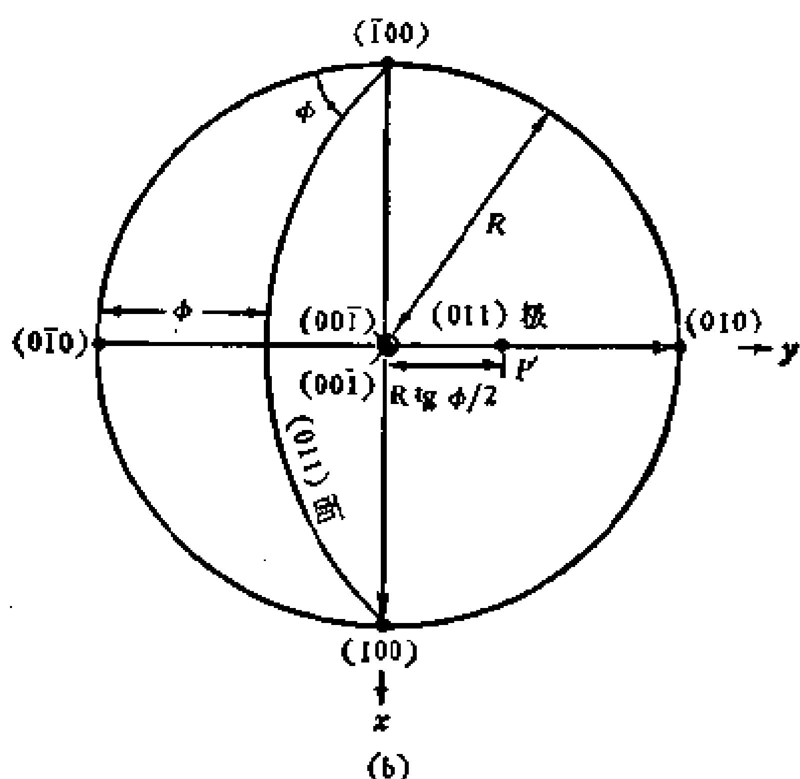
晶体的几何关系，如晶面或晶向间的夹角，晶带，对称等都涉及到三维空间中的角度测量问题．显然，在角度不变的前提下，如能将这些晶体几何关系在二维平面上绘制成图，这对于了解和分析这些问题是大有好处的．极射赤面投影就是这样的一种作图法．

首先考虑球面投影．相对于参考球的半径R来说，晶体的尺寸很小，可以近似地看作是球心处的一个点．从这里出发把晶体的一些晶面向外扩展，与球面交截成一些通过球心的大圆，如图B.1a中(001)及(011)晶面截出的两个大圆，它们之间的夹角为ϕ．从这些晶面引出的法线与球面的交点称为这些晶面的极或极点．(001)与(011)晶面间的夹角ϕ可以用它们的极N，P对球心的夹角表示，也可以用球面上的圆弧NP表示．由此可见，我们可以用球面上的极代表晶体中的晶面．

球面投影能把二维的晶面变成零维的极，这对于简化晶体几何关系有一定作用，但这些极仍然是分布在一个球面上而不是在一个平面上，因此还有进一步简化的必要．如从球面上一点(如南极S)把对面的半球(北半球)面上的极都投影在一个与南北极正交的大圆(赤道平面)上，这就是这些晶面的极射赤面投影(图B.1b)．例如，图B.1a中的(011)面的极P的投影是P'，6个{100}面的极的投影有4个分布在基圆的圆周上，其余两个在圆心处相重．南半球球面上的极都投影在基圆外，但如改用北极N进行投影，就会落在基圆内．



(a)
a. 球面投影



(b)
b. 极射赤面投影

图 B. 1 立方晶体的极射赤面投影

这样就可以把在三维空间中分布的晶面用相应的一些点在二维平面上表示，这些点也称为晶面的极．图 B.2 是立方晶体中晶面的(001)标准极射赤面投影，此外还有(011)，(111)，(112)等标准投影．立方晶系的标准投影有两个特点，一是适用于所有立方晶体，二是也可以作为晶向的标准投影．前者是由于晶面夹角与点阵常数无关，后者是由于晶面与其法线有相同的指数．在非立方晶系中，每个晶体都有它独特的标准投影，并且还要分别绘制晶面和晶向的标准投影．对晶轴

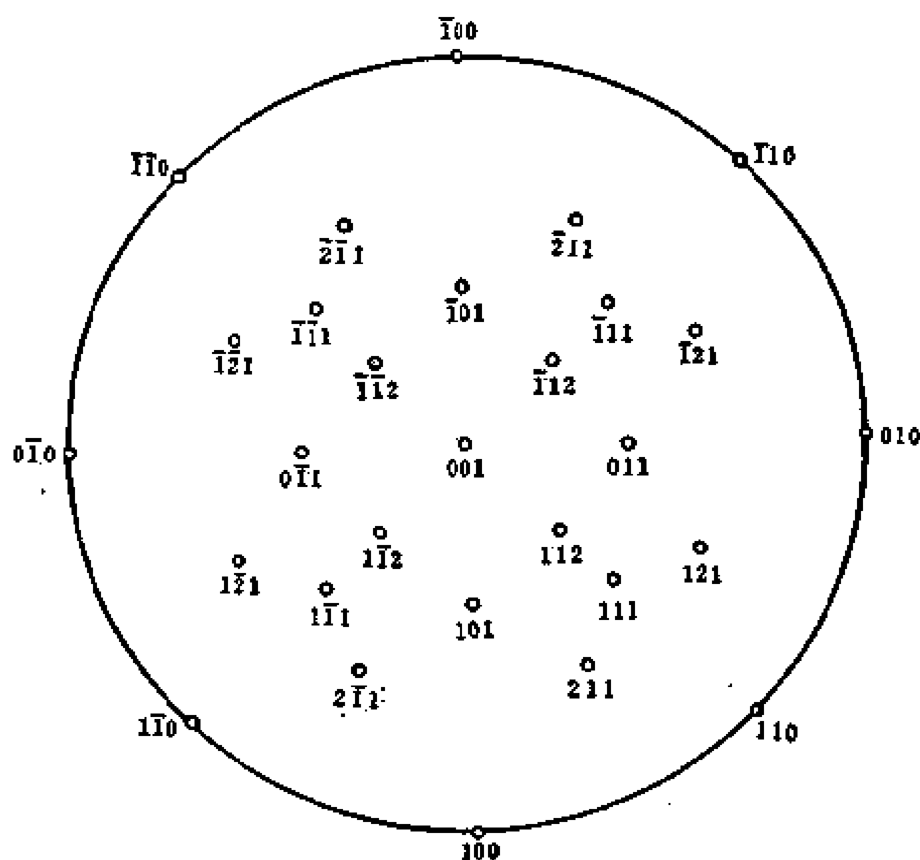


图 B.2 立方晶体(001)标准投影

比接近一个常数 1.63 的六角密堆晶体，在这种情况下，不同晶体可共用一个极射赤面投影，但还应注意晶面和晶向的区别．

一个点在球面上的角坐标可由其经度和纬度给出．图

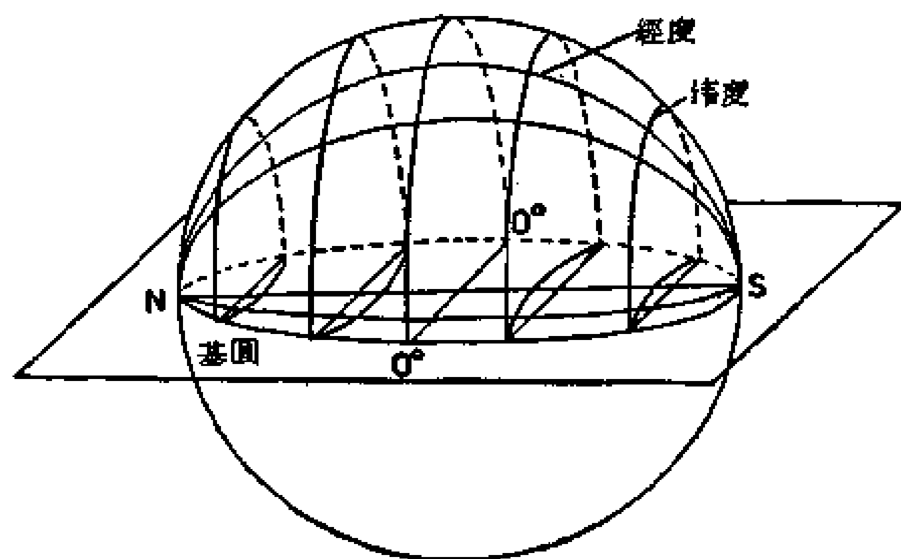


图 B. 3a　经度与纬度的投影构成乌氏网

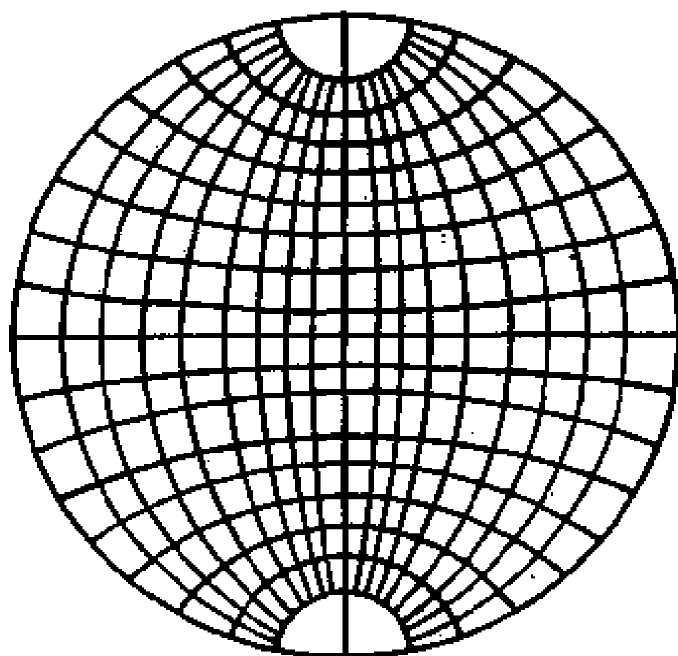


图 B. 3b　乌氏网

B. 3a 是包括南北极的半球的极射赤面投影，经度变成通过南北极的大圆，纬度除赤道(相当于大圆的一条直线)外都是小圆(图 B. 3b)。此即极射赤面极影中常用的乌氏网，它给

出投影中的角度关系．由于只有在大圆上或大圆之间的角度才是真实的，因此需要把待测的极画在透明纸上，蒙在乌氏网上作同心相对转动，直到 P_1'，P_2' 两个极转到同一个经度圆上，它们之间的角度等于纬度的差值（图 B.4）。

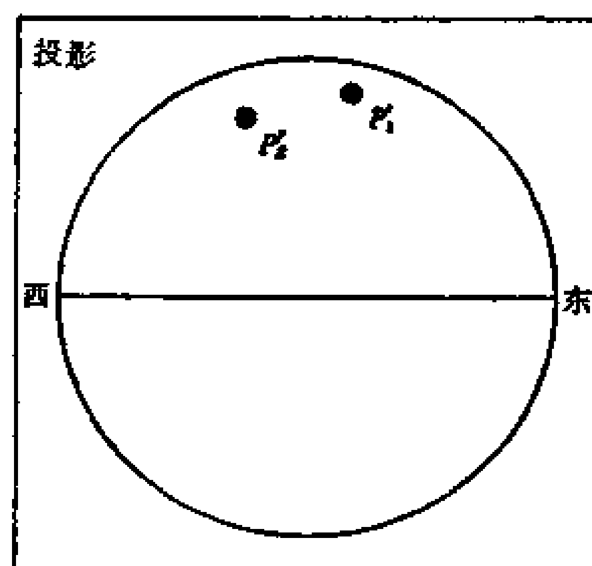
晶体旋转，晶面的极也随之在投影面上运动，这种问题用乌氏网进行分析非常方便：

（1）旋转轴在投影面上：首先转动极射赤面投影使旋转轴 B 与乌氏网的 NS 相重合，然后将投影图中晶面的极沿等纬度线旋转要求的角度，到达转动后的新位置。如图 B.5 中极 A_1 顺时针旋转 60° 到 A_2，C_1 顺时针旋转 60° 到 C_2。在后一情况下，C_1 旋转 40° 到基圆的圆周上的 D 点，继续旋转就要转出基圆，但可从通过 D 点的直径的另一端的 D' 点开始，继续完成转动所要求的角度，最后转到 C_2。

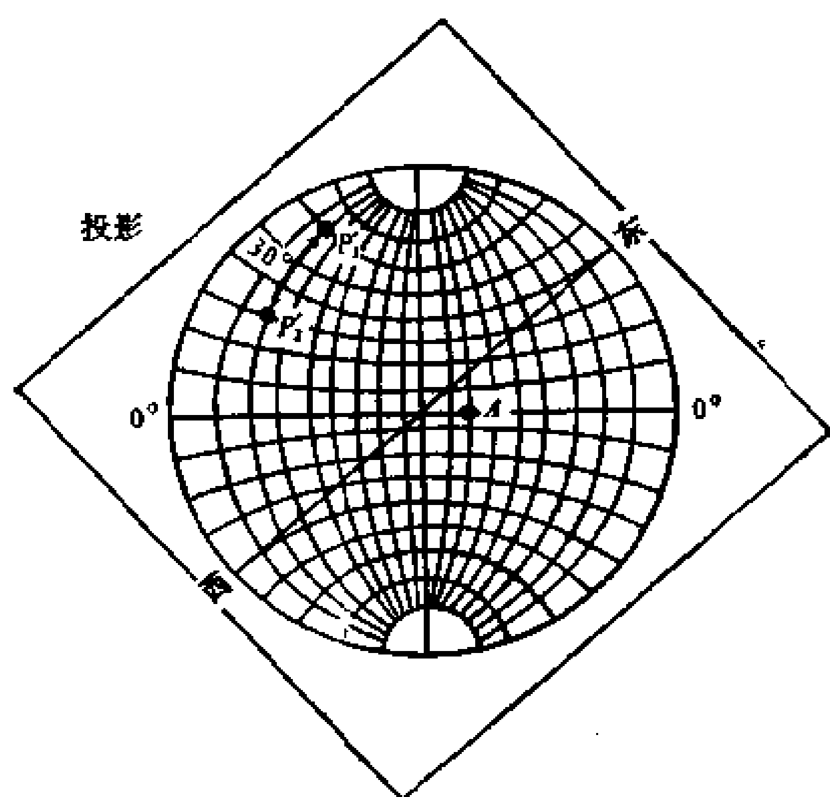
（2）旋转轴垂直于投影面：绕极射赤面投影图的中心将晶面的极沿同心圆旋转所要求的角度，到达新的位置．如图 B.6 中极 A' 绕轴 B' 顺时针旋转 40° 到达新位置 A''。

（3）任意旋转轴：绕任意轴旋转可以分解为上述两种特殊旋转的叠加．在图 B.6 中要求的是极 A 绕 B 轴旋转 40° 后的新位置 A'''．首先转动极射赤面投影使 B 点落在赤道线上，再绕乌氏网的 NS 顺时针旋转 48°，使 B 转到圆心 B'，A 转到 A'．接着绕圆心 B' 旋转 40°，A' 转动到 A''；最后再绕 NS 反时针旋转 48°，B' 又转回到原始的 B 点，而 A'' 转到 A'''，这就是极 A 绕 B 轴旋转 40° 后的新位置。

极射赤面投影的应用方面很广，主要是由于它能把晶面及晶向间的关系简单明了地显示出来，下面讨论极射赤面投影中的晶带关系．在球面投影的讨论中已经指出，一个晶面与球面相截于一个大圆，它的法线与球面相截于一点，两者之间的角度是 90°．这种关系在极射赤面投影中仍然存在，如



(a)



(b)

图 B. 4　转动极射赤面投影，令 P_1'，P_2' 两个极落在同一经度大圆上

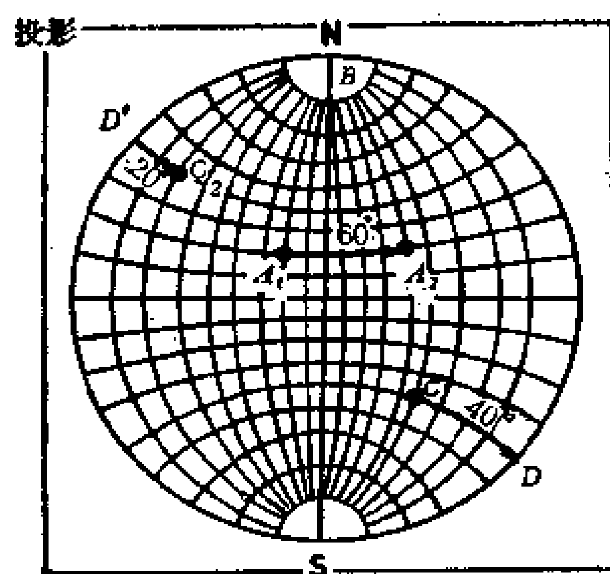


图 B. 5　绕投影面上的一个轴旋转

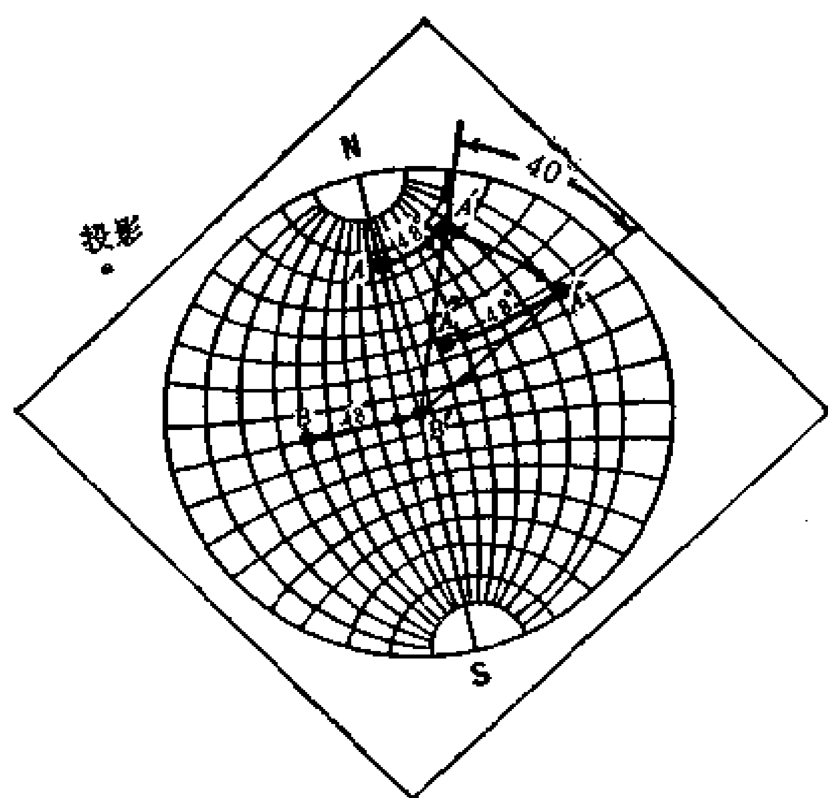


图 B. 6　绕一个倾斜轴旋转

图 B.4 中的两个极 P_1' 及 P_2' 坐落在同一经度大圆上，在赤道上可以找到与这个大圆成 90° 的 A 点．我们可以从三种不同角度理解这个大圆和极 A 间的关系：

（1）圆和极代表同一晶面，前者是晶面，后者是法线方向．两个大圆的交点是两个晶面的截线方向或这两个晶面共有的晶向，这也就是这两个晶面所属的晶带的晶带轴．

（2）大圆上的极 P_1'，P_2' 代表两个晶面，A 点代表与这两个晶面的法线成 90° 的晶向，这也就是与两个晶面平行的晶向．换句话说，A 点是晶带轴$[uvw]$，P_1' P_2' 是属于这个晶带的两个晶面 $(h_1k_1l_1)$，$(h_2k_2l_2)$ 的极，它们的指数满足 $h_1u+k_1v+l_1w=0$ 及 $h_2u+k_2v+l_2w=0$。由此可见，同一晶带的晶面的极都落在一个大圆上． 如晶带轴在投影圆的中心，属于这个晶带的晶面的极都落在圆周上．

（3）大圆上的极代表晶向$[u_1v_1w_1]$，$[u_2v_2w_2]$，A 点代表包括这两个晶向的晶面 (hkl)，它们的指数满足 $hu_1+kv_1+lw_1=0$ 及 $hu_2+kv_2+lw_2=0$。换句话说，同一晶面上的晶向也都落在一个大圆上．

在极射赤面投影中，晶体取向常用三个 $\langle 100\rangle$ 晶向表示，如图 B.7．当然，一旦这三个晶向确定之后，晶体的取向也就确定了．任一晶向$[uvw]$与这三个晶轴间的夹角是 ρ，σ，τ，这些角度可从投影图中量出．在正交晶系中，$[uvw]$的指数可由这些角度的方向余弦求出． 如 $\cos\rho=\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{a}}{ra}=\frac{ua}{r}$，其中 $\mathbf{r}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c}$ 表示$[uvw]$晶向，r 是长度．于是有

$$u:v:w=\frac{\cos\rho}{a}:\frac{\cos\sigma}{b}:\frac{\cos\tau}{c}.$$

在立方晶系中：

$$u:v:w=\cos\rho:\cos\sigma:\cos\tau.$$

同理如图 B.7 中三个极表示{100}晶面，则任一晶面(hkl)的指数也可由它的极与三个{100}面的极间夹角 ρ,σ,τ 求出。在正交晶系的情况下，在倒易空间中有

$$h:k:l=\frac{\cos\rho}{a^*}:\frac{\cos\sigma}{a^*}:\frac{\cos\tau}{c^*}=a\cos\rho:b\cos\sigma:c\cos\tau$$

在立方晶系中：

$$h:k:l=\cos\rho:\cos\sigma:\cos\tau.$$

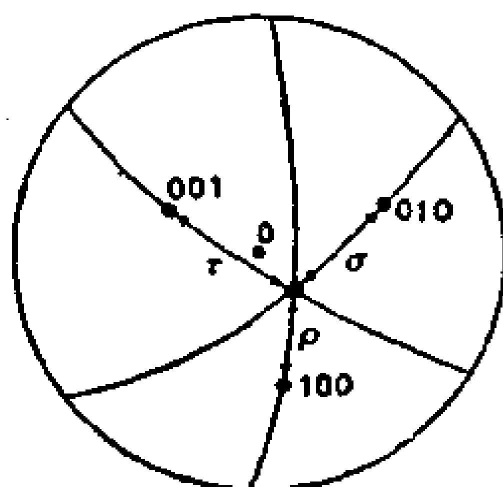


图 B.7

附录 C 电子衍射物相分析程序

本程序使用FORTRAN-M语言编写，该语言是YODIC-100小型电子计算机(16 K系统)的程序设计语言，相当于FORTRAN Ⅱ，由于印刷行的字符数目有限，一条FORTRAN语句有时不得不排成两行，第一行末尾用↑作为接下行的符号。

C.1 *uvw* 法

(1) 程序EDPHASE调用子程序“RECIP”，“INDIC”和“ZONEO”就可用来标定已知晶体结构的电子衍射图并进行物相鉴定．其中“ZONEO”又包括“UVWP”和“HKLB”两个子程序．

(2) 输入数据

1) 当物相为立方晶系时，JOB等于1，此时不需再输入任何其他的晶体学数据即可开始计算，这时倒易矢长度G的比值仅与hkl有关．计算完毕后自动转入JOB＝－1．

当JOB＝－1时，依所输入的晶体学数据标定衍射图．

2) 进行物相鉴定时需输入底片总数NR，第N张底片上距中心最近的三个斑点的距离R(N，1)，R(N，2)R(N，3)，衍射常数ALLAM．

3) JOB＝－1时，需输入已知物相的名称COMPD，晶系ISYST(＝2，3，4，5，6分别对应四方，六角(菱形)，正交，单斜，三斜系)，点阵类型LAT(＝1，2，3，4，5分别对应简单，

体心，面心，底心，六角点阵）和晶体点阵参数 A(1)，…A(6)（即 a,b,c,α,β,γ）。最后输入 A1=100.0，计算结束。

(3) EDPHASE 标定步骤

按晶系的旋转对称，选取 UVW 在一定范围内所有独立的[UVW]，用欧几里德算法求解出属于[UVW]晶带的两个倒易基矢，并将其约化为平面约化胞的初基矢 G(1)，G(2)，同时求出平面约化胞的短对角线。将三者与实验值 R(N,1)，R(N,2)，R(N,3)比较，若都在允许的误差范围(3%)，则输出结果。

(4) 输出数据

当有解时则打印出：

1) 底片序号 N，晶带轴指数 JU(1)，JU(2)，JU(3)，两基矢夹角 PHI。

2) 距中心最近的两斑点指数 JH(1,1)，JH(1,2)，JH(1,3)，JH(2,1)，JH(2,2,)，JH(2,3)。

3) 实验与计算的倒易基矢长度 R(N,1)，G(1)；R(N,2)，G(2)。

(5) 标定结果的准确性与衍射常数，斑点距中心距离的测量精度直接有关，所以必须尽可能使其精确。

```
C       PROGRAM EDPHASE
C       PHASE ANALYSIS BY ELECTRON DIFFRACTION
C       ISYST=1, 2, 3, 4, 5, 6=CUBIC, TETRA, HEX (RHOMBO),
C         ORTHO, MONO, TRICLINIC SYSTEMS
C       LAT=1,2,3,4,5=P, I, F, C, H LATTICES
C       JOB=1:CUBIC INDEXING WILL BE TRIED FIRST WITHOUT
C         ANY INPUT DATA OF CUBIC COMPD AND IN THIS
C         CASE GCALC IS THE CALCULATED CONST A, THEN
C         JOB CHANGES TO -1 AUTOMATICALLY
C       JOB=-1:INDEXING ACCORDING TO THE LIST OF COMPD
```

```
C        IN INPUT DATA
C      R (N, I) ARE DISTANCES OF THREE NEAREST SPOTS 1,
C        2,3 OF PATTERN N (TOTAL NUMBER NR<100), UVW
C        IS ZONE AXIS WITH ACUTE ANGLE BETWEEN 1 AND
C        2, ALLAM IS THE CAMERA CONST
C      TO BE USED TOGETHER WITH SUBROUTINES RECIP,
C        INDIC, ZONE0
       COMMON/LATT/LAT
       COMMON/CELLA/A (6), QS (3, 3)
       COMMON/UVW/JU (3), IU (3)
       COMMON/HKL/NH, JH (3, 3), IH (3, 3), ISYS T, NU
       COMMON/REL/G (9)
       COMMON/MH/N (3), IC
C
       DIMENSION COMPD (6), R (100, 3), RR (100, 2), A1(6),
         GG (2)
       NU=7
       DT=0.0005
       READ (0, 10) JOB, NR, ALLAM
   10  FORMAT (2I3, F 6.2/)
       DO 20 N=1, NR
       READ (0, 30) R (N, 1), R (N, 2), R (N, 3),
       RR (N, 1)=R (N, 2)/R (N, 1)
       RR (N, 2)=R (N, 3)/R (N, 1)
       DO 20 I=1, 3
   20  R (N, I)=R (N, I)/ALLAM
   30  FORMAT (3 F 6.2/)
       IF (JOB) 70, 40, 40
   40  LAT=1
       ISYST=1
       A(1)=10.00
       A(2)=A(1)
       A(3)=A(1)
```

```
      A(4)=90.00
      A(5)=A(4)
      A(6)=A(4)
   50 WRITE (1, 60) LAT
   60 FORMAT (//5X, 5HCUBIC, I3//)
      GO TO 120
   70 READ(0, 80)COMPD,ISYST,LAT,A(1), A(2), A(3), A(4), ↑
        A (5), A (6)
   80 FORMAT (A12, 2I3, 3F 7.3, 3F 7.2/)
      IF (A (1)-100.0) 90,1000,1000
   90 DO 100 I=1, 3
      J =I+3
      A1 ( I )=A ( I )+DT
      A1 ( J )=A ( J )+DT
  100 A (J)=COS (A (J) * 0.017453)
      WRITE(1,110)COMPD,A 1(1), A1(2),A1(3),A 1(4),A 1 (5), ↑
        A 1 (6)
  110 FORMAT(//5X, 8HCOMPOUND,2X,A12,3F9.3,3F9.2//)
  120 CONTINUE
      WRITE (1, 130)
  130 FORMAT(5X,1HN, 4X, 7HU      V      W,5X,3HPH1,5X)
      WRITE (1, 140)
  140 FORMAT (7HH     K     L, 6X, 4HGEXP, 5X, 5HGCALC/)
      CALL RECIP
      IC=2
  145 CONTINUE
C     CALL INDIC
      CALL ZONEO
      GG(1)=G(2)/G(1)+DT
      GG(2)=G(3)/G(1)+DT
      PHI=ABS (G(5))+DT
C     COMPARING CALC GG(I), G(N,I) WITH RR (N,I) R(N,1)
      N=1
```

```
410  IF (ABS (GG (1)-RR(N, 1))-0.03*RR(N, 1)) 420, 420,520
420  IF (ABS(GG (2)-RR(N, 2))-0.03*RR(N, 2))430, 430, 520
430  IF (JOB) 440, 450, 450
440  IF (ABS (G (1)-R (N,1))-0.03*R (N,1)) 480, 480, 520
450  DO 470 I=1, 2
     G (I)=JH (I, 1)*JH (I, 1)+JH (I, 2)*JH (I,  2)+JH  (I,
       3)*JH (I, 3)
470  G (I)=SQRT (G (I))/R (N, I)
480  WRITE (1, 490) N, JU (1), JU (2), JU (3), PHI
490  FORMAT (/4X, I2, 2X, 3I3, 2X, F7.2)
     DO 500 I=1, 2
500  WRITE (1, 510) JH(I,1), JH(I,2), JH(I,3), R(N,I),  G (I)
510  FORMAT (2X, 3I3, 2X, 2F 9.3/26X)
520  N=N+1
     IF (N-NR) 410, 410, 600
600  CONTINUE
     IF (IC) 145, 630, 145
630  IF (JOB) 70, 640, 640
640  LAT=LAT+1
     IF (LAT-3) 50, 50, 650
650  JOB=-1
     GO TO 70
1000 STOP
     END




C        SUB RECIP
C        RECIPROCAL CELL  PARAMETERS  FROM  DIRECT  CELL
C          OR VICE VERSA
```

```
C        CELL B IS THE RECIPROCAL OF CELL A
C        COMMON/CELLA/A (6), QS (3, 3)
         DIMENSION COSA (3), SINA (3), SS (3)
C        ANGLES OF CELL A ARE EXPRESSED IN COSINES
         CC=0.0
         CCC=1.0
         SSS=1.0
         DO 20 I=1, 3
         J =I+3
         COSA (I)=A (J)
         COSA 2=COSA (I)*COSA (I)
         SINA (I)=SQRT (1.0-COSA 2)
         CC=CC+COSA 2
         CCC=CCC*COSA (I)
   20    SSS=SSS*SINA (I)
         D=1.0-CC+2.0*CCC
         D=1.0/SQRT (D)
         DO 30 I=1, 3
         J =I+3
         A(I)=D*SINA (I)/A (I)
         QS (I, I)=A (I)*A(I)
         COSA (I)=(CCC/COSA (I)-COSA (I))
         COSA (I)=COSA (I)*SINA (I)/SSS
   30    A (J)=COSA (I)
         QS (2, 3)=A (2)*A (3)*A (4)
         QS (3, 2)=QS (2, 3)
         QS (3, 1)=A (1)*A (3)*A (5)
         QS (1, 3)=QS (3, 1)
         QS (1, 2)=A (1)*A(2)*A (6)
         QS (2, 1)=QS (1, 2)
C        RETURN, ANGLES ARE IN COSINES
         RETURN RECIP
```

```
      SUB INDIC
C     GENERATING NONEQUIVALENT INDICES  -N<J (1), J
C       (2), J (3)<N
C     ISYST=1, 2, 3, 4, 5, 6 FOR CUBIC, TETRA,  HEX (RHO
C       MBO), ORTHO, MONO, TRICL INIC SYST
      COMMON/UVW/J (3)
      COMMON/HKL/NH, JH (3, 3), IH (3, 3), ISYST, N
      COMMON/MH/N (3), IC
      IF (IC-1) 5, 10, 5
 5    IF (IC-2) 300, 10, 300
 10   GO TO (20, 20, 30, 20, 40, 50), ISYST
 20   J1=0
      J2=0
      GO TO 60
 30   J2=0
      J1=-N
      GO TO 60
 40   J1=-N
      J2=0
      GO TO 60
 50   J1=-N
      J2=-N
 60   J(1)=J1
 70   J(2)=J2
 80   J(3)=0
      IF (J(2)) 90, 90, 100
 90   IF (J(1)) 300, 300, 110
 100  IF (J(1)) 300, 110, 110
 110  GO TO (120, 120, 150, 190, 190, 190), ISYST
 120  IF (J(1)-J(2)) 300, 130, 130
 130  GO TO (140, 190), ISYST
 140  IF (J (2)-J (3)) 300, 190, 190
 150  IF (J (1)) 160, 180, 180
```

```
 160 IF (J (2)-IABS (J(1))) 170, 170, 300
 170 IF (J (2)+IABS (J(1))-N) 300, 300, 190
 180 IF (J (2)-J (1)/2) 190, 190, 300
 190 CONTINUE
C     RETURN, IF J (1) J(2) J (3)=HKL, OTHERWISE CONTINUE
      K=1C/2*2-1C
      IF (K) 220, 195, 220
 195 DO 210 K=2, N
      DO 200 L=1, 3
      IF (J(L)/K*K-J(L)) 210, 200, 210
 200 CONTINUE
      GO TO 300
C     RETURN, IF J (1) J (2) J (3)=UVW
 210 IC=4
      GO TO 340
 220 IC=3
      GO TO 340
C     VARYING J (1), J (2), J (3)
 300  J (3)=J (3)+1
      IF (J (3)-N) 110, 110, 310
 310  J (2)= J (2)+1
      IF (J (2)-N) 80, 80, 320
 320  J (1)= J (1)+1
      IF (J (1)-N) 70, 70, 330
 330 IC=0
 340 CONTINUE
      RETURN INDIC
      SUB ZONEO
C     CALACULATING ZERO ORDER LAUE ZONE OF A GIVEN
C       UVW
C     INPUT:COMPD, LAT=1, 2, 3, 4, 5 FOR P,I, F, C, H LAT-
C       TICES, LATTICE PARAMETERS A (6),ZONE AXIS JU(3)
C     TO BE USED TOGETHER WITH SUBROUTINES RECIP,
```

```
C         UVWP, HKLB
C       IF CALLED BY OTHER PROGRAMS, REGISTERING ENTRY
C         AND EXIT ADDRESSES
C
        COMMON/LATT/LAT
        COMMON/CELLA/A (6), QS (3, 3)
        COMMON/UVW/JU (3), IU(3)
        COMMON/HKL/NH,JH (3, 3), IH(3, 3)
        COMMON/REL/G (9)
        DIMENSION COMPD (6), A1 (6), H (3, 3)
C
        J0=0
        J1=1
        J2=2
        F0=0.0
        F1=1.0
        F2=2.0
C       CALL UVWP, TRANSFORMING JU (3) TO IU (3) OF THE
C         PRIMITIVE CELL CALL UVWP
C       FINDING INDICES IH (1, 3), IH (2, 3) OF TWO RELVE-
C         CTORS CONSTITUTING A PRIMITIVE PLANE CELL
        NH=J2
        DO 85 I=1, 3
        DO 85 J=1, 3
   85   IH (I, J)=0
        M=0
        N=1
        IA=1
        JJ=0
        I=IU (2)
        J=IU (3)
        IF (J) 120, 90, 120,
   90   IF (I) 110, 100, 110
```

```
100  IH (1, 2)=IU (1)
     IH (2, 3)=1
     GO TO 220
110   J = I
     M=1
     IA=0
     GO TO 170
120  IB=I/J
     JJ=1
150   I = - I / J * J + I
     IF (I) 160, 170, 160
160  ID=J/I
     IE=ID * IB+IA
     IG=ID * N+M
     ITE=I
      I = J
     J=ITE
     M=N
     N=IG
     IA=IB
     IB=IE
     JJ=JJ+1
     GO TO 150
170  IH (1, 2)=-IU (3)/J
     IH (1, 3)=IU (2)/J
     IH (2, 1)=J
     IH (2, 2)=IU (1) * M
     IH (2, 3)=IU (1) * IA
     JJ=JJ/2 * 2-JJ
     IF (JJ) 190, 180, 190
180  IH (2, 2)=-IH(2, 2)
     GO TO 220
190  IH (2, 3)=-IH (2, 3)
```

```
  220 CONTINUE
C       CALL HKLB, TRANSFORMING IH (I, 3) TO JH (I,3) OF
C         THE BRAVAIS LATTICE
        CALL HKLB
        DO 230 I=1, 2
        DO 230 J=1, 3
  230   H (I, J)=JH (I, J)
C       REDUCTION BY MAKING CELL EDGES SHORTER THAN
C         THE SHORT FACE DIAGONAL
        N=JO
        S11=F0
        S22=F0
        S12=F0
        DO 242 I=1, 3
        DO 242 J=1, 3
        S11=S11+H (1, I)*H (1, J)*QS (I, J)
        S22=S22+H (2, I)*H (2, J)*QS (I, J)
        S12=S12+H (1, I)*H (2, J)*QS (I, J)
  242   CONTINUE
  244   IF (S11-S22) 250, 250, 246
  246   N=N+J1
        F=S11
        S11=S22
        S22=F
        DO 248 J=1, 3
        I=IH (1, J)
        IH (1, J)=IH (2, J)
  248   IH (2, J)=I
  250   B=F2*ABS (S12)-S11
        IF (B) 260, 260, 252
  252   M=ABS (S12+0.0005)/S11+0.5005
        IF (S12) 254, 256, 256
  254   M=-M
```

```
256   FM=M
      DO 258 J=1, 3
258   IH (2, J)=IH (2, J)-M*IH (1, J)
      S 22=S 22+FM*FM*S 11-F 2*FM*S 12
      S 12=S 12-FM*S 11
      GO TO 244
260   IF (N/J 2*J 2-N) 262, 264, 262
262   IH (2, 1)=-IH (2, 1)
      IH (2, 2)=-IH (2, 2)
      IH (2, 3)=-IH (2, 3)
      S 12=-S 12
264   IF (ABS (B)-0.0005) 300, 300, 365
300   IF (S 12) 310, 365, 365
310   S 12=-S 12
      IH (2, 1)=IH (2, 1)+IH (1, 1)
      IH (2, 2)=IH (2, 2)+IH (1, 2)
      IH (2, 3)=IH (2, 3)+IH (1, 3)
      CALL HKLB
365   G(1)=SQRT (S 11)
      G(2)=SQRT (S 22)
      G(3)=SQRT (S 11+S 22-F 2*ABS (S 12))
      G (4)=S 12/(G (1)*G(2))
      G (5)=SQRT (F 1-G (4)*G(4))
      G 2 X=G (2)*G (4)
      G 2 Y=G (2)*G (5)
      G (5)=57.2958*ATAN (G (5)/G (4))
C     RETURN, (G (1), G (2), G (3) ARE THREE SHORTEST
C       RECIPROCAL LENGNTHS, G (5) IS ANGLE PHI WHOSE
C       COSINE IS G (4))
      RETURN ZONEO
```

```
      SUB UVWP
C     CONVERTING INDICES JU (3) OF BRAVAIS LATTICE TO
C       IU (3) OF PRIMITIVE CELL
C     LAT=1, 2, 3, 4, 5 FOR P, I, F, C, H LATTICES
C
      COMMON/UVW/JU (3), IU (3)
      COMMON/LATT/LAT
C
      GO TO (10, 20, 30, 40, 50), LAT
10    IU (1)=JU (1)
      IU (2)=JU (2)
      IU (3)=JU (3)
      GO TO 100
20    IU (1)=JU (2)+JU (3)
      IU (2)=JU (1)+JU (3)
      IU (3)=JU (1)+JU (2)
      GO TO 100
30    IU (1)=-JU (1)+JU (2)+JU (3)
      IU (2)=JU (1)-JU (2)+JU (3)
      IU (3)=JU (1)+JU (2)-JU (3)
      GO TO 100
40    IU (1)=JU (1)-JU (2)
      IU (2)=JU (1)+JU (2)
      IU (3)=JU (3)
      GO TO 100
50    IU (1)=JU (1)+JU (3)
      IU (2)=-JU (1)+JU (2)+JU (3)
      IU (3)=-JU (2)+JU (3)
100   DO 120 I=2, 9
      DO 110 J=1, 3
      IF (IU(J)/I*I-IU(J))120, 110, 120
110   CONTINUE
      GO TO 130
```

```
120   CONTINUE
      GO TO 150
130   DO 140 J=1, 3
140   IU (J)=IU (J)/I
150   CONTINUE
C     RETURN
      RETURN UVWP
```

```
      SUB HKLB
C     CONVERTING INDICES IH (L, 3) OF A PRIMITIVE LAT-
C       TICE TO JH (L, 3) OF BRAVAIS LATTICE
C     LAT=1, 2, 3, 4, 5 FOR P, I, F, C, H LATTICES
C
      COMMON/HKL/L, JH (3, 3), IH (3, 3)
C     COMMON/LATT/LAT
      GO TO (10, 30, 50, 70, 90), LAT
10    DO 20 I=1, L
      JH (I, 1)=IH (I, 1)
      JH (I, 2)=IH (I, 2)
20    JH (I, 3)=IH (I, 3)
      GO TO 200
30    DO 40 I=1, L
      JH (I, 1)=IH (I, 2)+IH (I, 3)
      JH (I, 2)=IH (I, 1)+IH (I, 3)
40    JH (I, 3)=IH (I, 1)+IH (I, 2)
      GO TO 200
50    DO 60 I=1, L
      JH (I, 1)=-IH (I, 1)+IH (I, 2)+IH (I, 3)
      JH (I, 2)=IH (I, 1)-IH (I, 2)+IH (I, 3)
60    JH (I, 3)=IH (I, 1)+IH (I, 2)-IH (I, 3)
```

```
      GO TO 200
70    DO 80 I=1, L
      JH (I, 1)=IH (I, 1)+IH (I, 2)
      JH (I, 2)=-IH (I, 1)+IH (I, 2)
80    JH (I, 3)=IH (I, 3)
      GO TO 200
90    DO 100 I=1, L
      JH (I, 1)=IH (I, 1)-IH (I, 2)
      JH (I, 2)=IH (I, 2)-IH (I, 3)
100   JH (I, 3)=IH (I, 1)+IH (I, 2)+IH (I, 3)
200   CONTINUE
      RETURN HKLB
```

C.2 *hkl* 法

(1) 程序EDHKL与子程序“RECIP”，“PROHIB”和“CHECK”一起使用可进行已知晶体结构的单晶电子衍射图的指数标定和物相鉴定.

(2) 输入数据

1) 底片张数NR(≤100)，物相数目NU(不限)，仪器常数RL(毫米).

2) 距中心最近的三个不共线的斑点距离R(N,1)，R(N,2)，R(N,3)(毫米)且R(N,1)≤R(N,2)≤R(N,3). 选择这三个斑点时要求斑点1与斑点2之间的夹角以及斑点2与斑点3之间的夹角≤90°，则相应的三个矢量的向指IHP(N)按R(N,1)→R(N,2)→R(N,3)的顺序可分为右手型与左手型，前者IHP(N)=0,后者IHP(N)=1.

3) 已知晶体学数据，包括物相名称COMP，晶系ISYST

(=1,2,3,4,5,6分别对应立方,四方,六角(菱形),正交,单斜,三斜系),所属点阵LAT(=1,2,3,4,5分别对应简单,体心,面心,底心,六角点阵)和点阵参数A(1),A(2),A(3),A(4),A(5),A(6),前三个为长度后三个为夹角.

(3) 计算采取尝试法. 由衍射图提供的R(N,3)确定HKL的范围并计算在此范围内一对对允许衍射的倒易长度及夹角. 对比实验测定结果,如在允许误差范围内(长度的相对误差0.02,角度2°)则由晶带定律计算出晶带轴指数,在约去公因子后剔除非初基解和等价解.

(4) 输出数据. 当晶带轴指数是独立的初基解时则打印输出:

1) 晶带轴指数IZ(1),IZ(2),IZ(3).

2) 计算的夹角THETA与实测夹角T1.

3) 斑点1与斑点2的指数IH1(I),IK1(I),IL1(I)与IH2(J),IK2(J),IL2(J).

4) 这两个斑点对应的面间距: 计算值DC1(I),DC2(J)与实测值DPE1与DPE2.

(5) 欲获得准确解要求衍射常数准确,R(N,I)测量尽可能精确. 注意向指IHP(N)要按规定取值.

```
C       PROGRAM EDHKL
C       IDENTIFIES AND INDEXES SELECTED AREA
C       ELECTRON DIFFRACTION SPOT PATTERNS
C       ISYST=1, 2, 3, 4, 5, 6 FOR CUBIC, TETRA, HEX(RHOMB)
C       ORTHO, MONO, TRICLINIC SYSTEMS
C       LAT=1, 2, 3, 4, 5 FOR P, I, F, C, H, LATTICES
C       R (N, I) ARE DISDANCES (MM) OF THREE NEAREST
C       SPOTS 1, 2, 3 OF PATTERN N (TOTAL NUMBER
C       NR<=100) AND R (N, 1)<=R (N, 2)<=R (N, 3)
C       NU ARE TOTAL NUMBER OF PHASES
```

```
C       RL IS CAMECA CONSTANT (MM)
C
C       IPH (I)=O, IF VECTORS R (I, 1), R (I, 2)
C       AND R(I,3)ARE IN THE RIGHTHAND SENSE;IPH(I)=1,IF
C       IN THE LEFTHAND SENSE
C       THIS PROGRAM IS USED TOGETHER WITH
C       SUBROUTINES RECIP, CHECK, PROHIB
C
        COMMON/UVW/IZ (3), ISYST, NZA, IZT
        COMMON/HKL/IH, IK, IL, LAT, G, INC
        COMMON/MH/MH 1 (3), IC
        COMMON/CELLA/A (6), QS (6), IEN
        DIMENSION IH 1 (200), IK 1 (200), IL 1 (200), DC 1 (200)
        DIMENSION IH 2 (200), IK 2 (200), IL 2 (200), DC 2 (200)
        DIMENSION MH 2 (3), R (100, 3), IPH (100)
        P 1=0.01745329
        RAD=1.0/P 1
        DT=0.0005
   10   READ (0, 20) NR, NU, RL
   20   FORMAT (2I3, F 6.2/)
        WRITE (1, 30)
   30   FORMAT (//7 X,3 HNO., 2 X, 2HR 1, 7 X,2HR 2,7 X,2 HR 3,  †
        6 X, 5 HSENSE/)
C
C       INPUT DATA FROM AN EXPERIMENT
C
        DO 60 I=1, NR
        READ (0, 40) R (I, 1),R (I, 2), R (I, 3), IPH (I)
   40   FORMAT (3 F 7.3,I3/)
        DO 45 J=1, 3
   45   R (I, J)=R (I, J)+DT
C
C       OUTPUT OF DATA.
```

```
C
      WRITE (1, 50) I, R (I, 1), R( I, 2), R (I, 3), IPH(I)
   50 FORMAT (5 X, I3, 3 (2 X, F 7.3), 2 X, I3/)
   60 CONTINUE
C
C     INPUT KNOWN COMPOUND, CRYSTAL SYSTEM
C     AND TYPE OF LATTICE
C
      NU 1=1
   70 READ (0, 75) COMP, LAT, ISYST
   75 FORMAT (A 12, 2I3/)
      READ (0, 85) A (1), A (2),  A (3),  A (4), A (5), A (6)
      WRITE(1,80)COMP,LAT, ISYST
   80 FORMAT (5 X, A 12, 2X, 2(I3, 2 X))
      DO 82 I=1, 6
   82 A (I)=A (I)+DT
      WRITE (1, 85) A (1), A (2), A (3), A (4), A  (5), A (6)
   85 FORMAT (3 F 9.3, 3 F 9.2/)
C     CALCULATING RECIPROCAL
C     CELL PARAMETERS
C
      DO 110 LL=4, 6
      IF (A(LL)-90.0)90, 100, 90
   90 A (LL)=COS (A (LL) * P 1)
      GO TO 110
  100 A (LL)=0.0
  110 CONTINUE
C
      N=1
      IEN=0
      CALL RECIP
      NR 1=1
C
```

```
C       TO DETERMINE RANGE OF HKL
C
   115  GM=R (NR1, 3)/RL
        DO 120 I=1, 3
        MH1 (I)=GM*A (I)+1.0005
   120  MH2 (I)=2*MH1 (I)+1
        WRITE (1, 125) NR1, MH1 (1), MH1 (2), MH1 (3)
   125  FORMAT (3HNO., I3,7 HHKLMAX=, 3I3/)
        AEL=2.0
        R12=R (NR1, 1)+R (NR1, 2)
        IF (R (NR1, 3)-R12) 140, 130, 130
   130  WRITE(1, 135)NR1, R(NR1, 1), R(NR1, 2), R(NR1, 3)
   135  FORMAT (5X,I3, 3(2X, F7.3), 2X, 14 HDATA ISFAULTY/)
        GO TO 500
C
C       TO CALCULATE ANGLE BETWEEN R (NR1, 1) AND R
          (NR1, 2)
C       FROM R (NR1, 1), R (NR1, 2), R (NR1, 3)
C
   140  C1=R (NR1,1)*R (NR1, 1)+R (NR1, 2)*R (NR1, 2)-†
        R (NR1, 3)*R (NR1, 3)
        C1=C1/(2.0*R (NR1, 1)*R (NR1, 2))
        IF (C1-1.0) 150, 150, 130
   150  T1=SQRT (1.0-C1*C1)/C1
        T1=ATAN (T1)*RAD
        IF(T1) 160, 165, 165
   160  T1=180.0+T1
   165  WRITE(1,170)NR1,R(NR1,1),R(NR1,2),R(NR1,3), T1
   170  FORMAT (5X, I3, 3 (2X, F7.3), 2X, F6.2/)
        IF (T1-AEL) 130, 130, 175
C
C       TO GIVE ERROR LIMITS OF R1 AND R2
C
```

```
175  PE=0.02
     GH1=R(NR1,1)+PE*R(NR1,1)
     GL1=R(NR1,1)-PE*R(NR1,1)
     GH2=R(NR1,2)+PE*R(NR1,2)
     GL2=R(NR1,2)-PE*R(NR1,2)
     II=0
     JJ=0
C
C
     MA=MH2(1)
     MB=MH2(2)
     MC=MH2(3)
     DO 290 I=1,MA
     DO 290 J=1,MB
     DO 290 N=1,MC
     IH=I-MH1(1)-1
     IK=J-MH1(2)-1
     IL=N-MH1(3)-1
     IHKL=IABS(IH)+IABS(IK)+IABS(IL)
     IF(IHKL)177,290,177
177  CONTINUE
C
     CALL PROHIB
C
     IF(INC-1)180,290,180
180  CONTINUE
     IEN=1
C
     CALL RECIP
C
     G1=G*RL
     IF(G1-GL1)230,190,190
190  IF(G1-GH1)200,200,230
200  II=II+1
```

```
      IF (II-200) 220, 210, 210
  210 STOP 2100
  220 IH1 (II)=IH
      IK1 (II)=IK
      IL1 (II)=IL
      DC1 (II)=1.0/G
C
  230 IF (G1-GL2) 290, 270, 270
  270 IF (G1-GH2) 280, 280, 290
  280 JJ=JJ+1
      IF (JJ-200) 285, 210, 210
  285 IH2 (JJ)=IH
      IK2 (JJ)=IK
      IL2 (JJ)=IL
      DC2 (JJ)=1.0/G
  290 CONTINUE
      IF (II) 500, 500, 300
  300 IF (JJ) 500, 500, 305
  305 NZA=0
      DO 490 I=1, II
      DO 490 J=1, JJ
      PH1=IH1 (I)
      PK1=IK1 (I)
      PL1=IL1 (I)
      PH2=IH2 (J)
      PK2=IK2 (J)
      PL2=IL2 (J)
      CO=(PH1*PK2+PK1*PH2)*QS (6)
      CO=(PH1*PL2+PL1*PH2)*QS (5)+CO
      CO=(PK1*PL2+PL1*PK2)*QS (4)+CO
      CO=PH1*PH2*QS(1)+PK1*PK2*QS(2)+PL1*PL2*↑
        QS (3)+CO
      COSTH=DC1 (I)*DC2 (J)*CO
```

```
      IF (ABS (COSTH)-1.0) 310, 490, 490
  310 TANTH=SQRT (1.0-COSTH*COSTH)/COSTH
      THETA=ATAN (TANTH)*RAD
      IF (THETA) 320, 490, 330
  320 THETA=THETA+180.0
C
C     TO GIVE ERROR LIMIT OF ANGLE
C
  330 THETL=T 1-AEL
      THETH=T 1+AEL
      IF (THETA-THETL) 490, 340, 340
  340 IF (THETA-THETH) 350, 350, 490
  350 IZ (1)=IK 1 (I)*IL 2 (J)-IL 1 (I)*IK 2(J)
      IZ (2)=IL 1 (I)*IH 2 (J)-IH 1 (I)*IL 2(J)
      IZ (3)=IH 1 (I)*IK 2 (J)-IK 1 (I)*IH 2(J)
      IF (IPH (NR 1)) 360, 370, 360
  360 IZ (1)=-IZ (1)
      IZ (2)=-IZ (2)
      IZ (3)=-IZ (3)
  370 CONTINUE
C
C
C     DELETING NON-PRIMITIVE AND EQUIVALENT
C     RESULTS OF UVW
C
      CALL CHECK
      IF (IZT) 490, 380, 490
  380 IF (N-1) 450, 400, 450
  400 WRITE (1, 410)
  410 FORMAT (4X, 8 HNO., 3X, 7 HU       V       W, 3 X)
      WRITE (1, 420)
  420 FORMAT (5 HPHCA., 3 X, 5 HPHEX., 4X, 7HH       K       L)
      WRITE (1, 430)
```

```
430 FORMAT (5X, 5HDCAL., 3X, 5HDEXP./)
     N=0
450 WRITE (1, 460) NR1, IZ (1), IZ (2), IZ (3), THETA, T1
460 FORMAT (3X, I3, 2X, 3I3, 2 (2X, F6.2))
     DPE1=RL/R (NR1, 1)
     WRITE (1, 470) IH1 (I), IK1 (I), IL1 (I), DC1 (I), DPE1
470 FORMAT (2X, 3I3, 2X, 2F8.3/)
     DPE2=RL/R (NR1, 2)
     WRITE (1, 480) IH2 (J), IK2 (J), IL2 (J), DC2 (J), DPE2
480 FORMAT (35X, 3I3, 2X, 2F8.3//)
490 CONTINUE
500 NR1=NR1+1
     IF (NR1-NR) 115, 115, 510
510 NU1=NU1+1
     IF (NU1-NU) 70, 70, 520
C
520 STOP
     END



     SUB RECIP
C    RECIPROCAL CELL PARAMETERS FROM DIRECT CELL OR
C    VICE VERSA
C    CELL B IS RECIPROCAL OF CELL A
C
     COMMON/HKL/IH, IK, IL, LAT, G
     COMMON/CELLA/A (6), QS (6), IEN
     DIMENSION COSA (3), SINA (3), AS(3)
C
C    ANGLES OF CELL A ARE EXPRESSED IN TERMS
C    OF COSINES
C
```

```
      IF (IEN-1) 10, 40, 10
   10 CC=0.0
      CCC=1.0
      SSS=1.0
      DO 20 I=1, 3
      J=I+3
      COSA(I)=A(J)
      COSA 2=COSA (I) * COSA (I)
      SINA (I)=SQRT (1.0-COSA 2)
      CC=CC+COSA2
      CCC=CCC * COSA (I)
   20 SSS=SSS * SINA (I)
      D=1.0-CC+2.0 * CCC
      D=1.0/SQRT (D)
      DO 30 I=1, 3
      J =I+3
      AS(I)=D * SINA (I)/AS(I)
      QS (I)=AS(I) * AS(I)
      COSA (I)=(CCC/COSA (I)-COSA (I))
      COSA (I)=COSA (I) * SINA (I)/SSS
   30 AS(J)=COSA (I)
      QS (4)=AS(2) * AS(3) * AS(4)
      QS (5)=AS(1) * AS(3) * AS(5)
      QS (6)=AS(1) * AS(2) * AS(6)
C
C     RETURN, IF CALCULATING D IS NOT NEEDED
      IF (IEN) 40, 50, 40
   40 PH 2=IH * IH
      PK 2=IK * IK
      PL 2=IL * IL
      PHK=IH * IK * 2
      PKL=IK * IL * 2
      PHL=IH * IL * 2
```

```
      X 1=PH 2 * QS (1)+PK 2 * QS (2)+PL 2 * QS (3)
      X 2=PHK * QS (6)+PKL * QS (4)+PHL * QS (5)
      G=SQRT (X 1+X 2)
   50 CONTINUE
C
      RETURN RECIP
```

```
      SUB PROHIB
C     TEST INDICES AND ELIMINATE PROHIBITED REFLECTIONS
C
      COMMON/HKL/IH, IK, IL, LAT, G, INC
      GO TO (70, 10, 20, 40, 50), LAT
   10 IAHKL=IH+IK+IL-(IH+IK+IL)/2*2
      GO TO 60
   20 IALH=IL+IH-(IL+IH)/2*2
      IF (IALH) 80, 30, 80
   30 IAKL=IK+IL-(IK+IL)/2*2
      IF (IAKL) 80, 40, 80
   40 IAKH=IK+IH-(IK+IH)/2*2
      IF (IAKH) 80, 70, 80
   50 IAHKL=IK+IL-IH-(IK+IL-IH)/3*3
   60 IF (IAHKL) 80, 70, 80
C     INC=O FOR POSSIBLE HKL, OTHERWISE INC=1
   70 INC=0
      GO TO 90
   80 INC=1
   90 CONTINUE
```

```
        RETURN PROHIB
        SUB CHECK
C
C       DELETING NON-PRIMITIVE AND EQUIVALENT UVW
C       NZA IS THE NUMBER OF UVW
C       ISYST=1,2,3,4,5,6 FOR CUBIC, TETRA, HEX (RHOMB)
C       ORTHO, MONO, TRICLINIC SYSTEMS
C       LAT=1,2,3,4,5 FOR P, I, F, C, H,LATTICES
        COMMON/UVW/IU (3),  ISYST, NZA, IZT
        COMMON/HKL/IH, IK, IL, LAT
        DIMENSION IZA (20, 3), IW (3), JW (3)
C
C
C     FINDING GREATEST COMMON FACTOR OF U (1), U (2),
        U (3)
        N=0
        J=IU (1)
        I=IU (2)
   50   IF (J) 60, 70, 60
   60   I=I-I/J*J
        ITE=I
        I = J
        J=ITE
        GO TO 50
   70   N=N+1
        J = I
        IF (N-2) 80, 90, 90
   80   I=IU (3)
        GO TO 50
   90   IGCF=IABS (J)
  100   DO 110 I=1, 3
  110   IU (I)=IU (I)/IGCF
C
```

```
C       DELETING NON-PRIMITIVE SOLUTIONS
C
        GO TO (230, 120, 170, 120, 200), LAT
  120   IUV=IU (1)+IU (2)
        IUV=IUV-IUV/2*2
        IF (IUV) 180, 130, 180
  130   IF (LAT-2) 140, 150, 140
  140   IVW=IU (3)-IU (3)/2*2
        GO TO 160
  150   IVW=IU (2)+IU (3)
        IVW=IVW-IVW/2*2
  160   IF (IVW) 180, 230, 180
C
  170   IUVW=IU (1)+IU (2)+IU (3)
        IUVW=IUVW-IUVW/2*2
        IF (IUVW) 190, 180, 190
  180   IF (IGCF-2) 540, 240, 540
  190   IF (IGCF-4) 540, 240, 540
C
  200   IUVW=IU (2)+IU (3)-IU (1)
        IUVW=IUVW-IUVW/3*3
        IF (IUVW) 220, 210, 220
  210   IUV=IU (1)+IU (2)
        IUV=IUV-IUV/3*3
        IF (IUV) 220, 230, 220
  220   IF (IGCF-3) 540, 240, 540
  230   IF (IGCF-1) 540, 240, 540
C
C       DELETING EQUIVALENT SOLUTIONS
C
  240   IF (NZA-1) 510, 250, 250
  250   DO 500 N=1, NZA
        IZA1=0
```

```
      IZA 2=0
      F (ISYST-3) 260, 450, 260
260   DO 270 I=1, 3
      IZA 1=IZA 1+IU (I)*IU (I)-IZA (N, I)*IZA (N, I)
270   CONTINUE
      IF (IZA 1) 500, 280, 500
280   DO 290 I=1, 3
      IZA 1=IZA 1+IABS (IU(I))-IABS (IZA(N, I))
290   CONTINUE
      IF (IZA 1) 500, 300, 500
300   GO TO (540, 420, 450, 400, 350, 510), ISYST
350   IF (IABS(IU(2))-IABS (IZA(N, 2))) 500, 360, 500
360   DO 370 I=1, 3, 2
      IF (IU(I)-IZA (N, I)) 380, 370, 380
370   CONTINUE
      GO TO 540
380   DO 390 I=1, 3, 2
      IF (IU(I)+IZA (N, I)) 500, 390, 500
390   CONTINUE
      GO TO 540
400   DO 410 I=1, 3
      IF (IABS (IU(I))-IABS (IZA (N, I))) 500, 410, 500
410   CONTINUE
      GO TO 540
420   IF (IABS (IU(3))-IABS (IZA (N, 3))) 500, 430, 500
430   IZA 1=IABS (IU(1))+IABS (IU(2))
      IZA 2=IABS (IZA (N, 1))+IABS (IZA (N, 2))
      IF (IZA 1-IZA 2) 500, 540, 500
450   IZA 1=IABS (IU(3))-IABS(IZA(N, 3))
      IF (IZA 1) 500, 460, 500
460   IZA 1=IU (1)*IU (1)+IU (2)*IU (2)-IU (1)*IU (2)
      IZA 2=IZA (N, 1) * IZA (N, 1) +IZA(N, 2) * IZA(N, 2)
      IZA 2=IZA 2-IZA (N, 1)*IZA (N, 2)
```

```
      IF (IZA1-IZA2) 500, 540, 500
  500 CONTINUE
  510 NZA=NZA+1
      DO 520 N2=1, 3
  520 IZA (NZA, N2)=IU (N2)
C     IZT=0 FOR TRUE SOLUTION
C     IZT=1 FOR FAULTY SOLUTION
      IZT=0
      GO TO 550
  540 IZT=1
  550 CONTINUE
C

      RETURN CHECK
```

附录D 原子对电子的散射因数

表D.1与D.2中的散射因数均以埃为单位，是用电子静止质量计算的，对于速度为v的电子，应乘以$(1-\beta^2)^{-\frac{1}{2}}$，$\beta=v/c$，$c$为光速.

表 D.1 哈吹-福克自洽场模型计算值，除氢原子外原子位场均经相对论效应修正

元素 Z $(\sin\theta)/\lambda$	H 1	He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13
0.00	0.529	0.418	3.286	3.052	2.794	2.509	2.211	1.983	1.801	1.652	4.778	5.207	5.889
.01		0.418	3.265	3.042	2.788	2.505	2.209	1.982	1.800	1.651	4.749	5.187	5.867
.02		0.417	3.200	3.011	2.768	2.492	2.201	1.976	1.796	1.648	4.663	5.124	5.800
.03		0.415	3.097	2.961	2.736	2.471	2.187	1.966	1.789	1.642	4.527	5.022	5.692
.04	0.51	0.413	2.961	2.892	2.693	2.442	2.168	1.953	1.779	1.635	4.348	4.884	5.547
.05	0.51	0.410	2.800	2.807	2.638	2.406	2.144	1.937	1.767	1.626	4.138	4.717	5.371
.06	0.50	0.407	2.622	2.710	2.574	2.363	2.116	1.917	1.752	1.615	3.908	4.527	5.170
.07	0.49	0.404	2.435	2.601	2.502	2.313	2.083	1.893	1.735	1.602	3.667	4.320	4.949
.08	0.48	0.399	2.245	2.484	2.423	2.259	2.047	1.867	1.716	1.587	3.425	4.102	4.717
.09	0.47	0.395	2.058	2.362	2.339	2.200	2.007	1.839	1.694	1.570	3.190	3.879	4.478
.10	0.45	0.390	1.879	2.237	2.250	2.138	1.963	1.808	1.671	1.552	2.967	3.656	4.237
.11	0.44	0.384	1.710	2.111	2.159	2.072	1.918	1.774	1.646	1.533	2.759	3.437	3.999
.12	0.425	0.378	1.554	1.987	2.067	2.005	1.870	1.739	1.619	1.512	2.569	3.226	3.767
.13	0.411	0.372	1.411	1.865	1.974	1.936	1.821	1.702	1.591	1.490	2.395	3.025	3.544
.14	0.396	0.366	1.282	1.748	1.882	1.866	1.770	1.664	1.562	1.467	2.239	2.835	3.330
.15	0.382	0.359	1.166	1.635	1.791	1.796	1.718	1.625	1.532	1.443	2.099	2.657	3.128
.16	0.366	0.352	1.063	1.528	1.702	1.727	1.666	1.585	1.501	1.418	1.974	2.492	2.938
.17	0.353	0.345	0.971	1.427	1.616	1.658	1.614	1.545	1.469	1.393	1.863	2.340	2.760
.18	0.338	0.338	0.889	1.332	1.533	1.591	1.561	1.504	1.436	1.367	1.763	2.199	2.596
.19	0.324	0.330	0.817	1.243	1.453	1.524	1.510	1.463	1.404	1.340	1.674	2.071	2.441
.20	0.311	0.323	0.753	1.161	1.377	1.460	1.458	1.422	1.371	1.313	1.594	1.953	2.299
.22	0.285	0.308	0.646	1.013	1.235	1.337	1.358	1.341	1.304	1.259	1.458	1.748	2.046
.24	0.261	0.293	0.562	0.887	1.107	1.222	1.262	1.261	1.238	1.204	1.344	1.577	1.832
.25	0.249	0.286	0.526	0.832	1.048	1.168	1.216	1.222	1.206	1.176	1.295	1.502	1.737
.26	0.238	0.278	0.494	0.781	0.993	1.117	1.171	1.184	1.173	1.149	1.249	1.434	1.650

.28	0.218	0.264	0.440	0.690	0.892	1.020	1.085	1.110	1.110	1.095	1.167	1.313	1.495
.30	0.199	0.250	0.396	0.614	0.803	0.932	1.006	1.040	1.049	1.043	1.095	1.211	1.363
.32	0.182	0.236	0.359	0.549	0.725	0.853	0.932	0.974	0.991	0.991	1.031	1.123	1.251
.34	0.167	0.224	0.328	0.494	0.657	0.781	0.863	0.911	0.935	0.942	0.973	1.047	1.154
.35	0.160	0.217	0.314	0.469	0.625	0.748	0.831	0.881	0.908	0.918	0.946	1.013	1.111
.36	0.153	0.211	0.301	0.446	0.596	0.717	0.800	0.853	0.882	0.894	0.921	0.980	1.070
.38	0.141	0.200	0.279	0.406	0.543	0.658	0.742	0.798	0.831	0.849	0.872	0.921	0.997
.40	0.130	0.189	0.259	0.371	0.497	0.606	0.689	0.747	0.784	0.805	0.827	0.868	0.932
.42	0.120	0.178	0.241	0.341	0.455	0.559	0.641	0.700	0.739	0.764	0.785	0.821	0.875
.44	0.111	0.169	0.226	0.314	0.419	0.517	0.596	0.656	0.697	0.725	0.746	0.777	0.825
.45	0.107	0.164	0.219	0.302	0.402	0.497	0.575	0.635	0.677	0.706	0.727	0.757	0.801
.46	0.103	0.159	0.212	0.291	0.387	0.479	0.555	0.615	0.658	0.687	0.709	0.738	0.779
.48	0.096	0.151	0.200	0.271	0.358	0.444	0.518	0.577	0.621	0.652	0.675	0.701	0.737
.50	0.089	0.143	0.188	0.253	0.333	0.413	0.484	0.542	0.586	0.619	0.642	0.667	0.700
.55	0.075	0.125	0.164	0.215	0.280	0.348	0.411	0.466	0.510	0.544	0.569	0.592	0.618
.60	0.064	0.110	0.145	0.186	0.239	0.297	0.353	0.403	0.445	0.479	0.505	0.528	0.551
.65	0.055	0.097	0.128	0.164	0.207	0.256	0.305	0.350	0.390	0.424	0.450	0.473	0.494
.70	0.048	0.086	0.115	0.145	0.182	0.223	0.266	0.307	0.344	0.376	0.403	0.425	0.445
.80	0.037	0.068	0.093	0.117	0.144	0.175	0.208	0.241	0.272	0.300	0.325	0.347	0.366
.90	0.029	0.055	0.077	0.096	0.118	0.141	0.167	0.193	0.219	0.244	0.266	0.286	0.304
1.00	0.024	0.046	0.064	0.081	0.098	0.117	0.137	0.159	0.180	0.201	0.221	0.239	0.255
1.10	0.020	0.038	0.054	0.069	0.083	0.099	0.115	0.133	0.150	0.168	0.185	0.202	0.217
1.20	0.017	0.032	0.046	0.059	0.072	0.085	0.098	0.113	0.128	0.143	0.158	0.172	0.185
1.30	0.014	0.028	0.040	0.051	0.062	0.073	0.085	0.097	0.110	0.123	0.135	0.148	0.160
1.40	0.012	0.024	0.035	0.045	0.055	0.064	0.074	0.085	0.095	0.106	0.117	0.129	0.139
1.50	0.011	0.021	0.031	0.040	0.048	0.057	0.065	0.074	0.084	0.093	0.103	0.113	0.123
1.60		0.019	0.028	0.035	0.043	0.051	0.058	0.066	0.074	0.083	0.092	0.100	0.109
1.70		0.016	0.024	0.031	0.038	0.045	0.052	0.059	0.066	0.074	0.081	0.089	0.096
1.80		0.015	0.022	0.028	0.035	0.041	0.047	0.053	0.060	0.066	0.073	0.080	0.087
1.90		0.013	0.019	0.026	0.031	0.037	0.043	0.048	0.054	0.060	0.065	0.072	0.078
2.00		0.012	0.017	0.023	0.028	0.034	0.039	0.044	0.049	0.054	0.059	0.065	0.070

续表 D.1

元 素 Z (sinθ)/λ	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26
0.00	5.828	5.488	5.161	4.857	4.580	8.984	9.913	9.307	8.776	8.305	6.969	7.506	7.165
.01	5.810	5.476	5.152	4.851	4.576	8.921	9.860	9.264	8.740	8.274	6.945	7.484	7.145
.02	5.759	5.439	5.124	4.830	4.559	8.731	9.699	9.134	8.631	8.180	6.875	7.412	7.081
.03	5.675	5.378	5.079	4.795	4.531	8.434	9.442	8.926	8.455	8.029	6.762	7.296	6.978
.04	5.561	5.296	5.016	4.746	4.493	8.054	9.104	8.649	8.220	7.826	6.610	7.140	6.839
.05	5.421	5.192	4.938	4.685	4.444	7.619	8.703	8.318	7.937	7.581	6.427	6.949	6.669
.06	5.258	5.071	4.845	4.613	4.386	7.157	8.258	7.946	7.618	7.303	6.221	6.732	6.474
.07	5.077	4.935	4.740	4.529	4.320	6.691	7.789	7.548	7.274	7.002	5.997	6.493	6.260
.08	4.882	4.785	4.623	4.436	4.245	6.239	7.312	7.139	6.917	6.686	5.764	6.241	6.032
.09	4.677	4.625	4.496	4.335	4.163	5.815	6.841	6.729	6.556	6.365	5.527	5.981	5.796
.10	4.467	4.457	4.362	4.227	4.074	5.426	6.388	6.328	6.199	6.045	5.291	5.719	5.558
.11	4.255	4.285	4.222	4.113	3.980	5.073	5.959	5.944	5.853	5.732	5.061	5.459	5.320
.12	4.043	4.109	4.078	3.994	3.881	4.756	5.560	5.580	5.522	5.430	4.838	5.206	5.087
.13	3.835	3.933	3.931	3.871	3.779	4.474	5.192	5.239	5.209	5.142	4.625	4.962	4.861
.14	3.632	3.758	3.783	3.746	3.674	4.222	4.855	4.924	4.916	4.871	4.423	4.728	4.644
.15	3.437	3.586	3.635	3.620	3.566	3.997	4.550	4.633	4.643	4.616	4.231	4.506	4.436
.16	3.249	3.417	3.487	3.493	3.458	3.795	4.273	4.366	4.390	4.378	4.051	4.297	4.240
.17	3.070	3.253	3.342	3.367	3.348	3.612	4.023	4.122	4.157	4.158	3.882	4.100	4.054
.18	2.900	3.094	3.200	3.242	3.239	3.446	3.797	3.899	3.943	3.953	3.723	3.916	3.880
.19	2.740	2.942	3.061	3.118	3.130	3.295	3.593	3.695	3.745	3.763	3.574	3.743	3.716
.20	2.589	2.796	2.927	2.997	3.022	3.154	3.408	3.509	3.564	3.588	3.434	3.583	3.562
.22	2.315	2.525	2.671	2.763	2.811	2.902	3.086	3.183	3.242	3.276	3.179	3.292	3.284
.24	2.076	2.281	2.436	2.543	2.609	2.680	2.815	2.906	2.967	3.006	2.953	3.039	3.039
.25	1.969	2.169	2.326	2.438	2.512	2.578	2.695	2.783	2.844	2.885	2.849	2.924	2.928
.26	1.869	2.064	2.221	2.337	2.417	2.481	2.584	2.669	2.730	2.772	2.750	2.817	2.824

.28	1.689	1.87[illegible]	2.026	2.148	2.238	2.299	2.383	2.462	2.523	2.568	2.568	2.620	2.632
.30	1.534	1.702	1.851	1.974	2.070	2.134	2.206	2.281	2.341	2.386	2.403	2.445	2.461
.32	1.400	1.553	1.694	1.816	1.915	1.982	2.048	2.119	2.178	2.225	2.252	2.288	2.308
.34	1.284	1.422	1.554	1.672	1.772	1.842	1.905	1.974	2.032	2.079	2.114	2.146	2.168
.35	1.231	1.362	1.490	1.606	1.705	1.776	1.838	1.906	1.964	2.011	2.049	2.080	2.104
.36	1.182	1.306	1.429	1.542	1.641	1.714	1.775	1.842	1.899	1.947	1.987	2.017	2.042
.38	1.094	1.205	1.318	1.425	1.522	1.595	1.657	1.722	1.778	1.826	1.870	1.899	1.925
.40	1.017	1.115	1.218	1.319	1.412	1.487	1.548	1.612	1.668	1.716	1.761	1.790	1.818
.42	0.949	1.036	1.130	1.224	1.313	1.387	1.449	1.511	1.566	1.614	1.660	1.690	1.719
.44	0.888	0.965	1.051	1.138	1.223	1.295	1.357	1.418	1.472	1.520	1.567	1.597	1.628
.45	0.861	0.933	1.014	1.098	1.181	1.252	1.314	1.374	1.428	1.476	1.523	1.553	1.584
.46	0.834	0.903	0.980	1.061	1.141	1.211	1.272	1.332	1.385	1.433	1.480	1.511	1.542
.48	0.786	0.847	0.917	0.991	1.066	1.134	1.194	1.252	1.305	1.352	1.399	1.431	1.462
.50	0.743	0.797	0.860	0.928	0.998	1.064	1.123	1.179	1.230	1.277	1.323	1.356	1.388
.55	0.651	0.692	0.741	0.796	0.854	0.912	0.966	1.018	1.067	1.111	1.155	1.189	1.222
.60	0.578	0.610	0.648	0.692	0.740	0.790	0.838	0.885	0.930	0.973	1.014	1.047	1.080
.65	0.517	0.543	0.573	0.609	0.648	0.690	0.733	0.775	0.816	0.856	0.894	0.927	0.959
.70	0.465	0.487	0.513	0.541	0.574	0.609	0.647	0.684	0.721	0.757	0.792	0.824	0.854
.80	0.383	0.401	0.419	0.440	0.462	0.488	0.515	0.544	0.573	0.602	0.631	0.659	0.686
.90	0.320	0.335	0.350	0.366	0.383	0.402	0.422	0.444	0.467	0.490	0.514	0.538	0.561
1.00	0.270	0.284	0.298	0.311	0.324	0.339	0.354	0.371	0.389	0.408	0.427	0.446	0.466
1.10	0.231	0.243	0.255	0.267	0.278	0.290	0.303	0.316	0.330	0.345	0.361	0.377	0.393
1.20	0.198	0.210	0.221	0.232	0.242	0.252	0.262	0.273	0.285	0.297	0.310	0.323	0.336
1.30	0.172	0.183	0.193	0.202	0.212	0.220	0.230	0.239	0.249	0.259	0.269	0.280	0.291
1.40	0.150	0.160	0.169	0.178	0.187	0.194	0.202	0.211	0.219	0.228	0.237	0.246	0.255
1.50	0.132	0.141	0.150	0.158	0.166	0.174	0.181	0.188	0.195	0.203	0.210	0.218	0.226
1.60	0.117	0.125	0.133	0.141	0.148	0.156	0.162	0.169	0.175	0.182	0.188	0.195	0.202
1.70	0.104	0.111	0.119	0.126	0.132	0.138	0.144	0.151	0.157	0.163	0.169	0.175	0.181
1.80	0.093	0.100	0.107	0.113	0.119	0.127	0.132	0.137	0.143	0.148	0.154	0.159	0.165
1.90	0.084	0.090	0.096	0.102	0.108	0.112	0.118	0.124	0.129	0.134	0.139	0.144	0.149
2.00	0.076	0.082	0.087	0.093	0.098	0.101	0.107	0.112	0.117	0.122	0.127	0.132	0.136

续表 D.1

元 素 Z	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y
$(\sin\theta)/\lambda$	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
0.00	6.854	6.569	5.600	6.065	7.108	7.378	7.320	7.205	7.060	6.897	11.778	13.109	12.674
.01	6.836	6.552	5.587	6.051	7.088	7.359	7.306	7.192	7.049	6.889	11.699	13.035	
.02	6.779	6.501	5.547	6.009	7.027	7.303	7.260	7.154	7.016	6.861	11.460	12.816	
.03	6.687	6.418	5.482	5.941	6.927	7.211	7.184	7.090	6.962	6.814	11.088	12.468	
.04	6.562	6.306	5.395	5.849	6.792	7.088	7.081	7.004	6.888	6.750	10.613	12.013	11.79
.05	6.410	6.169	5.287	5.735	6.629	6.935	6.953	6.895	6.795	6.670	10.073	11.476	11.34
.06	6.234	6.010	5.165	5.603	6.441	6.759	6.803	6.767	6.684	6.574	9.504	10.888	10.84
.07	6.040	5.834	5.029	5.457	6.236	6.562	6.634	6.621	6.558	6.464	8.934	10.273	10.31
.08	5.834	5.646	4.886	5.299	6.017	6.351	6.449	6.460	6.418	6.341	8 385	9.655	9.77
.09	5.619	5.449	4.737	5.133	5.792	6.129	6.253	6.288	6.266	6.207	7.872	9.052	9.23
.10	5.401	5.249	4.585	4.962	5.564	5.902	6.048	6.105	6.104	6.064	7.402	8.478	8.70
.11	5.182	5.048	4.434	4.790	5.337	5.672	5.838	5.916	5.935	5.913	6.976	7.940	8.20
.12	4.967	4.848	4.285	4.618	5.113	5.442	5.625	5.722	5.760	5.755	6.593	7.443	7.722
.13	4.758	4.654	4.139	4.449	4.896	5.217	5.411	5.525	5.580	5.593	6.248	6.988	7.278
.14	4.555	4.465	3.998	4.283	4.686	4.996	5.200	5.328	5.399	5.428	5.938	6.575	6.865
.15	4.361	4.283	3.862	4.123	4.486	4.783	4.992	5.132	5.217	5.260	5.658	6.200	6.485
.16	4.177	4.110	3.731	3.969	4.295	4.578	4.789	4.938	5.036	5.092	5.403	5.862	6.136
.17	4.002	3.944	3.607	3.822	4.114	4.382	4.593	4.749	4.857	4.925	5.170	5.555	5.816
.18	3.836	3.788	3.488	3.681	3.942	4.195	4.404	4.564	4.680	4.759	4.954	5.278	5.523
.19	3.681	3.640	3.375	3.547	3.781	4.017	4.222	4.384	4.507	4.595	4.754	5.025	5.254
.20	3.534	3.500	3.267	3.421	3.629	3.849	4.048	4.211	4.339	4.434	4.566	4.794	5.008
.22	3.267	3.245	3.067	3.186	3.352	3.541	3.724	3.884	4.017	4.123	4.224	4.387	4.570
.24	3.032	3.018	2.885	2.977	3.108	3.268	3.433	3.585	3.718	3.829	3.916	4.039	4.195
.25	2.924	2.914	2.800	2.880	2.997	3.143	3.299	3.446	3.578	3.690	3.773	3.882	4.027
.26	2.823	2.816	2.719	2.789	2.892	3.026	3.172	3.314	3.443	3.556	3.636	3.735	3.869

.28	2.637	2.636	2.568	2.620	2.701	2.813	2.940	3.069	3.192	3.303	3.382	3.465	3.583
.30	2.471	2.474	2.428	2.468	2.531	2.623	2.733	2.849	2.963	3.071	3.149	3.224	3.329
.32	2.321	2.328	2.299	2.329	2.379	2.455	2.548	2.651	2.757	2.858	2.936	3.007	3.101
.34	2.184	2.195	2.180	2.203	2.242	2.304	2.384	2.475	2.570	2.665	2.742	2.810	2.895
.35	2.121	2.133	2.123	2.144	2.179	2.235	2.308	2.393	2.484	2.575	2.651	2.718	2.799
.36	2.060	2.073	2.069	2.087	2.119	2.169	2.237	2.316	2.402	2.490	2.564	2.630	2.708
.38	1.946	1.962	1.965	1.980	2.006	2.048	2.105	2.173	2.250	2.330	2.402	2.466	2.538
.40	1.841	1.858	1.868	1.882	1.903	1.938	1.986	2.045	2.113	2.186	2.254	2.315	2.383
.42	1.743	1.763	1.777	1.790	1.808	1.837	1.878	1.929	1.989	2.055	2.119	2.178	2.241
.44	1.653	1.674	1.691	1.704	1.720	1.745	1.780	1.824	1.877	1.936	1.995	2.052	2.111
.45	1.610	1.631	1.651	1.663	1.679	1.702	1.734	1.776	1.825	1.881	1.938	1.993	2.049
.46	1.569	1.591	1.611	1.624	1.639	1.661	1.691	1.729	1.775	1.828	1.883	1.936	1.991
.48	1.490	1.513	1.535	1.549	1.563	1.583	1.608	1.642	1.683	1.730	1.780	1.830	1.881
.50	1.416	1.440	1.464	1.478	1.492	1.510	1.533	1.562	1.598	1.640	1.686	1.733	1.780
.55	1.251	1.277	1.303	1.319	1.334	1.349	1.367	1.389	1.416	1.447	1.483	1.522	1.562
.60	1.110	1.136	1.163	1.181	1.197	1.212	1.228	1.245	1.266	1.290	1.319	1.350	1.383
.65	0.988	1.015	1.041	1.061	1.078	1.093	1.108	1.124	1.141	1.160	1.182	1.208	1.235
.70	0.883	0.909	0.935	0.955	0.973	0.989	1.004	1.019	1.034	1.050	1.068	1.089	1.111
.80	0.712	0.737	0.761	0.781	0.800	0.817	0.832	0.847	0.860	0.873	0.887	0.902	0.918
.90	0.583	0.605	0.626	0.646	0.665	0.681	0.697	0.711	0.725	0.737	0.749	0.762	0.774
1.00	0.485	0.504	0.523	0.541	0.558	0.574	0.589	0.603	0.616	0.628	0.640	0.651	0.662
1.10	0.409	0.425	0.442	0.457	0.473	0.488	0.502	0.515	0.528	0.540	0.551	0.562	0.572
1.20	0.350	0.364	0.378	0.391	0.405	0.418	0.431	0.444	0.456	0.467	0.478	0.488	0.498
1.30	0.303	0.315	0.327	0.339	0.350	0.362	0.374	0.385	0.396	0.407	0.417	0.427	0.436
1.40	0.265	0.275	0.285	0.296	0.306	0.317	0.327	0.337	0.347	0.357	0.365	0.375	0.384
1.50	0.235	0.243	0.252	0.261	0.270	0.279	0.288	0.297	0.306	0.315	0.325	0.333	0.341
1.60	0.209	0.217	0.224	0.232	0.240	0.248	0.256	0.264	0.272	0.280	0.290	0.297	0.303
1.70	0.188	0.194	0.201	0.208	0.215	0.222	0.229	0.236	0.243	0.250	0.257	0.264	0.272
1.80	0.170	0.176	0.182	0.188	0.194	0.200	0.206	0.212	0.219	0.225	0.233	0.239	0.244
1.90	0.154	0.160	0.165	0.170	0.175	0.181	0.187	0.192	0.198	0.204	0.208	0.214	0.221
2.00	0.141	0.146	0.150	0.155	0.160	0.165	0.170	0.175	0.180	0.185	0.188	0.194	0.201

续表 D.1

元 素 Z (sinθ)/λ	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52
0.00	12.166	10.679	10.260	10.856	9.558	9.242	7.583	8.671	9.232	10.434	10.859	10.974	11.003
.01			10.230					8.654	9.213	10.406	10.833	10.950	
.02			10.138					8.599	9.153	10.320	10.750	10.876	
.03			9.989					8.510	9.057	10.181	10.615	10.755	
.04	11.41	10.13	9.790	10.35	9.18	8.90	7.43	8.391	8.926	9.995	10.433	10.591	10.65
.05	11.04	9.86	9.548	10.10	8.99	8.73	7.35	8.244	8.764	9.768	10.209	10.387	10.47
.06	10.62	9.54	9.272	9.80	8.77	8.53	7.26	8.075	8.577	9.509	9.950	10.150	10.25
.07	10.15	9.20	8.972	9.48	8.53	8.31	7.16	7.888	8.369	9.224	9.664	9.884	10.01
.08	9.68	8.85	8.655	9.14	8.27	4.33	7.03	7.689	8.144	8.923	9.357	9.596	9.74
.09	9.20	8.49	8.330	8.78	8.00	7.83	6.91	7.480	7.909	8.612	9.037	9.291	9.46
.10	8.72	8.12	8.004	8.42	7.73	7.58	6.77	7.267	7.666	8.297	8.709	8.976	9.16
.11	8.26	7.77	7.680	8.07	7.46	7.33	6.62	7.052	7.421	7.983	8.380	8.654	8.85
.12	7.818	7.421	7.364	7.720	7.190	7.079	6.474	6.837	7.176	7.674	8.053	8.331	8.538
.13	7.400	7.090	7.058	7.383	6.928	6.836	6.319	6.625	6.933	7.374	7.732	8.010	8.224
.14	7.007	6.772	6.763	7.057	6.672	6.598	6.162	6.418	6.695	7.084	7.419	7.694	7.914
.15	6.640	6.472	6.481	6.746	6.426	6.366	6.003	6.215	6.464	6.805	7.118	7.386	7.608
.16	6.299	6.187	6.213	6.451	6.188	6.143	5.843	6.018	6.240	6.539	6.829	7.088	7.309
.17	5.983	5.918	5.957	6.171	5.960	5.929	5.684	5.827	6.024	6.286	6.552	6.800	7.018
.18	5.689	5.665	5.715	5.907	5.741	5.722	5.526	5.643	5.817	6.045	6.289	6.524	6.738
.19	5.419	5.427	5.486	5.658	5.533	5.524	5.369	5.464	5.618	5.817	6.039	6.261	6.467
.20	5.168	5.203	5.269	5.423	5.332	5.334	5.214	5.293	5.427	5.601	5.803	6.010	6.209
.22	4.721	4.792	4.868	4.994	4.959	4.976	4.913	4.967	5.070	5.203	5.368	5.547	5.727
.24	4.333	4.426	4.507	4.614	4.618	4.648	4.626	4.665	4.745	4.846	4.979	5.131	5.291
.25	4.158	4.258	4.341	4.439	4.459	4.493	4.487	4.522	4.592	4.682	4.801	4.940	5.090
26	3.995	4.099	4.182	4.273	4.306	4.345	4.352	4.384	4.447	4.525	4.633	4.760	4.899

.28	3.697	3.804	3.888	3.969	4.021	4.066	4.093	4.122	4.173	4.236	4.323	4.428	4.548
.30	3.433	3.539	3.622	3.695	3.759	3.809	3.850	3.878	3.922	3.973	4.044	4.131	4.234
.32	3.196	3.298	3.379	3.448	3.518	3.572	3.622	3.651	3.690	3.734	3.792	3.865	3.952
.34	2.982	3.080	3.158	3.223	3.296	3.353	3.408	3.440	3.476	3.515	3.564	3.625	3.700
.35	2.883	2.978	3.054	3.118	3.192	3.249	3.306	3.339	3.375	3.412	3.458	3.514	3.583
.36	2.789	2.880	2.955	3.018	3.092	3.150	3.208	3.242	3.278	3.313	3.356	3.408	3.472
.38	2.613	2.698	2.770	2.830	2.904	2.962	3.022	3.058	3.093	3.127	3.165	3.210	3.265
.40	2.452	2.531	2.600	2.658	2.730	2.788	2.848	2.886	2.922	2.955	2.990	3.030	3.078
.42	2.305	2.379	2.444	2.500	2.570	2.626	2.686	2.726	2.762	2.795	2.828	2.864	2.907
.44	2.171	2.239	2.300	2.355	2.421	2.477	2.535	2.576	2.613	2.646	2.678	2.712	2.750
.45	2.108	2.173	2.233	2.287	2.351	2.406	2.464	2.505	2.542	2.576	2.608	2.640	2.677
.46	2.047	2.110	2.168	2.221	2.284	2.338	2.395	2.436	2.474	2.507	2.539	2.571	2.606
.48	1.934	1.991	2.046	2.098	2.157	2.210	2.264	2.306	2.344	2.378	2.409	2.440	2.473
.50	1.829	1.883	1.934	1.984	2.040	2.090	2.143	2.185	2.223	2.257	2.288	2.318	2.350
.55	1.603	1.646	1.690	1.734	1.782	1.828	1.875	1.915	1.953	1.987	2.019	2.048	2.077
.60	1.417	1.452	1.490	1.528	1.569	1.609	1.650	1.688	1.724	1.758	1.790	1.819	1.847
.65	1.263	1.292	1.324	1.357	1.391	1.426	1.462	1.497	1.531	1.563	1.594	1.622	1.649
.70	1.135	1.159	1.185	1.214	1.243	1.273	1.304	1.335	1.366	1.397	1.426	1.453	1.479
.80	0.935	0.952	0.971	0.992	1.013	1.035	1.058	1.082	1.107	1.132	1.157	1.181	1.205
.90	0.787	0.800	0.814	0.830	0.845	0.861	0.879	0.897	0.916	0.936	0.956	0.976	0.997
1.00	0.673	0.684	0.695	0.707	0.719	0.731	0.745	0.758	0.773	0.789	0.805	0.821	0.838
1.10	0.582	0.591	0.601	0.611	0.621	0.631	0.641	0.652	0.664	0.676	0.688	0.701	0.715
1.20	0.507	0.516	0.525	0.534	0.542	0.551	0.559	0.568	0.578	0.587	0.597	0.608	0.619
1.30	0.445	0.454	0.462	0.470	0.478	0.485	0.493	0.500	0.508	0.516	0.525	0.533	0.542
1.40	0.393	0.401	0.408	0.416	0.423	0.431	0.437	0.444	0.451	0.458	0.465	0.472	0.480
1.50	0.349	0.356	0.364	0.371	0.378	0.384	0.391	0.397	0.403	0.409	0.416	0.422	0.428
1.60	0.311	0.318	0.325	0.332	0.338	0.345	0.351	0.357	0.362	0.368	0.374	0.379	0.385
1.70	0.278	0.285	0.291	0.298	0.304	0.310	0.316	0.321	0.327	0.332	0.337	0.343	0.348
1.80	0.251	0.257	0.263	0.269	0.275	0.281	0.286	0.291	0.297	0.302	0.307	0.311	0.316
1.90	0.227	0.233	0.238	0.244	0.249	0.255	0.260	0.265	0.270	0.274	0.279	0.284	0.288
2.00	0.206	0.211	0.216	0.222	0.227	0.232	0.237	0.241	0.246	0.250	0.255	0.259	0.264

续表 D.1

元素 Z (sinθ)/λ	I 53	Xe 54	Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65
0.00	10.905	10.794	16.508	18.267	17.805	17.378	16.987	16.606	16.243	15.897	15.563	15.266	14.974
.01	10.887	10.777	16.391	18.157							15.486		
.02	10.828	10.725	16.050	17.828							15.260		
.03	10.731	10.638	15.521	17.309							14.898		
.04	10.599	10.520	14.855	16.636	16.45	16.10	15.62	15.30	14.99	14.70	14.425	14.30	13.90
.05	10.434	10.371	14.106	15.854	15.79	15.46	14.94	14.67	14.39	14.12	13.867	13.81	13.37
.06	10.238	10.194	13.326	15.008	15.05	14.77	14.22	13.97	13.72	13.48	13.253	13.27	12.81
.07	10.017	9.993	12.556	14.138	14.28	14.03	13.47	13.25	13.03	12.81	12.611	12.70	12.22
.08	9.773	9.771	11.823	13.278	13.51	13.29	12.72	12.52	12.33	12.14	11.963	12.11	11.62
.09	9.511	9.530	11.145	12.451	12.74	12.56	11.99	11.82	11.65	11.49	11.329	11.52	11.02
.10	9.235	9.274	10.525	11.675	12.01	11.85	11.29	11.15	11.00	10.86	10.722	10.95	10.45
.11	8.948	9.007	9.965	10.958	11.32	11.19	10.65	10.52	10.40	10.27	10.150	10.39	9.91
.12	8.654	8.732	9.458	10.302	10.671	10.561	10.052	9.944	9.833	9.722	9.618	9.871	9.407
.13	8.357	8.451	9.000	9.707	10.072	9.981	9.506	9.412	9.316	9.218	9.128	9.382	8.942
.14	8.059	8.167	8.583	9.168	9.522	9.448	9.008	8.928	8.843	8.758	8.678	8.926	8.512
.15	7.764	7.884	8.201	8.682	9.017	8.958	8.556	8.486	8.413	8.336	8.267	8.505	8.121
.16	7.472	7.603	7.848	8.241	8.555	8.507	8.144	8.084	8.020	7.953	7.891	8.114	7.761
.17	7.186	7.325	7.519	7.840	8.131	8.094	7.768	7.717	7.661	7.602	7.548	7.754	7.430
.18	6.908	7.053	7.212	7.474	7.742	7.714	7.424	7.380	7.332	7.280	7.232	7.422	7.128
.19	6.639	6.787	6.922	7.139	7.384	7.365	7.107	7.071	7.029	6.983	6.942	7.114	6.849
.20	6.379	6.529	6.649	6.829	7.053	7.041	6.815	6.785	6.749	6.710	6.673	6.828	6.591
.22	5.889	6.039	6.143	6.275	6.462	6.462	6.291	6.272	6.247	6.218	6.191	6.316	6.127
.24	5.442	5.586	5.684	5.791	5.948	5.957	5.831	5.822	5.806	5.787	5.768	5.868	5.720
.25	5.234	5.374	5.471	5.570	5.714	5.728	5.620	5.615	5.605	5.589	5.574	5.664	5.534
.26	5.036	5.172	5.268	5.361	5.495	5.512	5.421	5.421	5.413	5.402	5.390	5.472	5.358

.28	4.670	4.795	4.890	4.975	5.092	5.115	5.053	5.059	5.059	5.055	5.050	5.117	5.030
.30	4.341	4.454	4.547	4.628	4.730	4.759	4.719	4.731	4.737	4.739	4.740	4.796	4.731
.32	4.046	4.147	4.235	4.313	4.405	4.438	4.414	4.432	4.443	4.450	4.456	4.504	4.457
.34	3.780	3.870	3.953	4.028	4.111	4.146	4.136	4.157	4.173	4.185	4.195	4.238	4.205
.35	3.658	3.742	3.822	3.895	3.974	4.010	4.006	4.029	4.047	4.060	4.072	4.113	4.086
.36	3.541	3.620	3.697	3.769	3.844	3.881	3.882	3.906	3.925	3.940	3.954	3.993	3.971
.38	3.325	3.394	3.465	3.533	3.602	3.640	3.648	3.675	3.697	3.715	3.731	3.767	3.755
.40	3.130	3.191	3.255	3.318	3.381	3.420	3.434	3.462	3.486	3.506	3.525	3.559	3.554
.42	2.953	3.006	3.064	3.123	3.180	3.219	3.238	3.267	3.292	3.314	3.335	3.367	3.368
.44	2.791	2.838	2.890	2.944	2.997	3.035	3.057	3.087	3.114	3.137	3.159	3.189	3.194
.45	2.715	2.759	2.809	2.861	2.911	2.949	2.973	3.003	3.029	3.053	3.075	3.105	3.113
.46	2.642	2.684	2.731	2.781	2.829	2.866	2.891	2.922	2.948	2.973	2.995	3.025	3.034
.48	2.506	2.543	2.586	2.631	2.676	2.712	2.739	2.769	2.796	2.821	2.844	2.872	2.884
.50	2.380	2.414	2.453	2.494	2.535	2.570	2.598	2.628	2.655	2.680	2.703	2.730	2.745
.55	2.104	2.132	2.163	2.197	2.230	2.262	2.291	2.320	2.346	2.371	2.394	2.419	2.437
.60	1.871	1.897	1.923	1.951	1.979	2.008	2.037	2.064	2.089	2.113	2.136	2.158	2.178
.65	1.673	1.697	1.721	1.745	1.770	1.796	1.824	1.849	1.872	1.895	1.917	1.937	1.958
.70	1.503	1.526	1.548	1.570	1.592	1.617	1.643	1.666	1.688	1.709	1.730	1.749	1.770
.80	1.227	1.248	1.269	1.288	1.308	1.329	1.351	1.372	1.391	1.411	1.429	1.446	1.465
.90	1.016	1.036	1.055	1.073	1.090	1.109	1.128	1.146	1.164	1.181	1.198	1.213	1.231
1.00	0.855	0.871	0.888	0.904	0.920	0.936	0.953	0.969	0.985	1.000	1.016	1.030	1.045
1.10	0.729	0.743	0.758	0.772	0.785	0.799	0.814	0.828	0.842	0.856	0.870	0.883	0.897
1.20	0.630	0.642	0.654	0.666	0.678	0.690	0.702	0.715	0.727	0.739	0.752	0.763	0.776
1.30	0.551	0.561	0.570	0.580	0.591	0.602	0.612	0.623	0.634	0.644	0.655	0.666	0.676
1.40	0.487	0.495	0.502	0.511	0.521	0.530	0.539	0.548	0.557	0.566	0.575	0.585	0.595
1.50	0.435	0.442	0.450	0.456	0.463	0.470	0.478	0.486	0.494	0.502	0.511	0.519	0.527
1.60	0.391	0.397	0.405	0.411	0.415	0.421	0.428	0.435	0.442	0.449	0.457	0.463	0.470
1.70	0.353	0.358	0.363	0.367	0.374	0.380	0.386	0.392	0.398	0.404	0.409	0.416	0.423
1.80	0.321	0.325	0.332	0.337	0.340	0.345	0.350	0.355	0.360	0.366	0.372	0.377	0.382
1.90	0.293	0.297	0.299	0.304	0.310	0.314	0.319	0.324	0.328	0.333	0.337	0.343	0.348
2.00	0.268	0.272	0.272	0.277	0.284	0.288	0.292	0.296	0.301	0.305	0.307	0.313	0.318

续表 D.1

元　素　Z	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
$(\sin\theta)/\lambda$	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
0.00	14.641	14.355	14.080	13.814	13.557	13.486	13.177	12.856	12.543	12.263	11.987	11.718	10.813
.01													
.02													
.03													
.04	13.64	13.57	13.16	12.92	12.70	12.74	12.55	12.31	12.06	11.83	11.59	11.37	10.55
.05	13.14	13.14	12.70	12.48	12.28	12.38	12.23	12.01	11.80	11.60	11.39	11.18	10.40
.06	12.60	12.66	12.19	12.00	11.81	11.95	11.85	11.69	11.51	11.34	11.15	10.96	10.23
.07	12.03	12.15	11.66	11.48	11.31	11.50	11.45	11.33	11.18	11.04	10.88	10.72	10.03
.08	11.44	11.61	11.11	10.96	10.80	11.03	11.02	10.95	10.83	10.73	10.59	10.45	9.82
.09	10.87	11.08	10.58	10.44	10.29	10.55	10.59	10.55	10.47	10.40	10.29	10.17	9.60
.10	10.32	10.55	10.06	9.93	9.80	10.08	10.16	10.15	10.10	10.05	9.98	9.88	9.37
.11	9.79	10.05	9.56	9.45	9.33	9.62	9.73	9.75	9.74	9.71	9.65	9.58	9.13
.12	9.303	9.562	9.095	8.994	8.892	9.180	9.308	9.363	9.369	9.366	9.334	9.281	8.882
.13	8.848	9.108	8.662	8.571	8.480	8.762	8.907	8.982	9.011	9.028	9.016	8.982	8.636
.14	8.429	8.681	8.262	8.180	8.098	8.370	8.525	8.616	8.663	8.697	8.702	8.686	8.389
.15	8.045	8.284	7.895	7.821	7.746	8.001	8.163	8.266	8.327	8.376	8.396	8.395	8.145
.16	7.693	7.917	7.557	7.490	7.421	7.660	7.822	7.933	8.006	8.067	8.099	8.111	7.904
.17	7.370	7.577	7.247	7.185	7.123	7.343	7.502	7.617	7.699	7.769	7.813	7.836	7.667
.18	7.073	7.262	6.962	6.905	6.849	7.047	7.202	7.321	7.408	7.485	7.537	7.570	7.436
.19	6.800	6.971	6.698	6.646	6.595	6.774	6.922	7.040	7.132	7.213	7.272	7.313	7.210
.20	6.547	6.700	6.454	6.407	6.360	6.520	6.660	6.776	6.870	6.954	7.019	7.067	6.991
.22	6.092	6.213	6.017	5.978	5.938	6.063	6.185	6.295	6.388	6.475	6.547	6.604	6.572
.24	5.693	5.788	5.632	5.601	5.568	5.664	5.768	5.867	5.957	6.043	6.117	6.180	6.181
.25	5.510	5.595	5.457	5.428	5.398	5.483	5.578	5.672	5.759	5.843	5.917	5.982	5.995
.26	5.337	5.412	5.290	5.265	5.238	5.312	5.399	5.487	5.571	5.653	5.727	5.792	5.817

.28	5.016	5.075	4.981	4.961	4.940	4.996	5.069	5.147	5.224	5.301	5.372	5.437	5.478
.30	4.723	4.771	4.699	4.685	4.669	4.712	4.772	4.840	4.910	4.981	5.049	5.113	5.164
.32	4.454	4.494	4.440	4.430	4.419	4.453	4.503	4.563	4.626	4.691	4.755	4.816	4.873
.34	4.206	4.240	4.200	4.195	4.188	4.215	4.258	4.310	4.366	4.425	4.485	4.543	4.603
.35	4.089	4.121	4.087	4.084	4.078	4.103	4.143	4.191	4.245	4.301	4.359	4.415	4.475
.36	3.976	4.007	3.978	3.976	3.973	3.996	4.033	4.078	4.129	4.182	4.237	4.293	4.352
.38	3.763	3.790	3.771	3.773	3.773	3.793	3.825	3.865	3.910	3.959	4.010	4.061	4.120
.40	3.565	3.591	3.579	3.583	3.586	3.604	3.632	3.668	3.709	3.753	3.800	3.848	3.905
.42	3.380	3.405	3.399	3.406	3.411	3.429	3.454	3.486	3.523	3.563	3.606	3.651	3.704
.44	3.209	3.233	3.232	3.241	3.248	3.265	3.288	3.317	3.350	3.387	3.427	3.468	3.518
.45	3.128	3.151	3.153	3.162	3.170	3.187	3.209	3.237	3.269	3.304	3.342	3.382	3.430
.46	3.050	3.073	3.076	3.086	3.095	3.111	3.133	3.159	3.190	3.224	3.260	3.299	3.345
.48	2.901	2.924	2.930	2.942	2.952	2.968	2.988	3.013	3.041	3.072	3.105	3.141	3.184
.50	2.763	2.785	2.793	2.806	2.818	2.834	2.853	2.876	2.902	2.930	2.961	2.994	3.034
.55	2.456	2.477	2.490	2.505	2.518	2.534	2.551	2.571	2.592	2.616	2.641	2.669	2.701
.60	2.197	2.216	2.232	2.248	2.263	2.278	2.294	2.311	2.330	2.349	2.371	2.394	2.420
.65	1.977	1.995	2.012	2.028	2.043	2.058	2.073	2.089	2.105	2.122	2.140	2.160	2.181
.70	1.788	1.805	1.823	1.839	1.854	1.868	1.882	1.896	1.911	1.926	1.942	1.959	1.976
.80	1.482	1.497	1.515	1.530	1.545	1.558	1.571	1.583	1.596	1.608	1.621	1.634	1.647
.90	1.246	1.260	1.276	1.291	1.305	1.317	1.329	1.341	1.352	1.363	1.374	1.385	1.396
1.00	1.060	1.073	1.088	1.101	1.114	1.126	1.138	1.148	1.159	1.169	1.179	1.189	1.198
1.10	0.910	0.922	0.935	0.948	0.960	0.971	0.982	0.993	1.003	1.012	1.022	1.031	1.040
1.20	0.787	0.799	0.811	0.822	0.833	0.844	0.854	0.864	0.874	0.883	0.892	0.901	0.909
1.30	0.687	0.698	0.708	0.719	0.729	0.739	0.748	0.758	0.767	0.776	0.784	0.793	0.801
1.40	0.604	0.614	0.623	0.632	0.642	0.651	0.660	0.668	0.677	0.685	0.694	0.702	0.709
1.50	0.535	0.544	0.552	0.560	0.569	0.577	0.585	0.593	0.601	0.609	0.617	0.624	0.632
1.60	0.478	0.485	0.492	0.500	0.507	0.515	0.522	0.530	0.537	0.544	0.551	0.558	0.565
1.70	0.429	0.436	0.442	0.449	0.455	0.462	0.469	0.475	0.482	0.489	0.495	0.502	0.508
1.80	0.388	0.394	0.399	0.405	0.411	0.417	0.423	0.429	0.435	0.441	0.447	0.453	0.459
1.90	0.353	0.358	0.363	0.368	0.373	0.379	0.384	0.389	0.395	0.400	0.406	0.411	0.416
2.00	0.322	0.327	0.331	0.336	0.341	0.345	0.350	0.355	0.360	0.365	0.370	0.374	0.379

续表 D.1

元素 Z (sinθ)/λ	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91
0.00	10.573	10.964	12.109	12.597	13.096	13.368	13.473	13.492	18.715	20.561	20.484	20.115	19.568
.01	10.559	10.948		12.573	13.070			13.470					
.02	10.511	10.897		12.494	12.989			13.403					
.03	10.434	10.813		12.366	12.857			13.292					
.04	10.328	10.698	11.71	12.193	12.678	12.95	13.09	13.139	17.14	18.94	19.10	18.92	18.37
.05	10.195	10.555	11.51	11.979	12.456	12.74	12.89	12.949	16.41	18.15	18.41	18.33	17.77
.06	10.040	10.387	11.27	11.730	12.197	12.49	12.65	12.724	15.64	17.31	17.64	17.66	17.11
.07	9.865	10.197	11.00	11.454	11.908	12.21	12.38	12.469	14.87	16.42	16.84	16.93	16.39
.08	9.673	9.989	10.72	11.155	11.595	11.90	12.08	12.187	14.13	15.54	16.01	16.19	15.66
.09	9.467	9.766	10.42	10.840	11.264	11.57	11.76	11.884	13.42	14.69	15.19	15.43	14.92
.10	9.251	9.533	10.12	10.516	10.921	11.22	11.43	11.565	12.77	13.88	14.40	14.68	14.20
.11	9.028	9.291	9.81	10.186	10.571	10.87	11.08	11.232	12.16	13.12	13.64	13.95	13.51
.12	8.799	9.045	9.500	9.855	10.219	10.509	10.729	10.892	11.605	12.419	12.923	13.255	12.850
.13	8.568	8.796	9.195	9.527	9.869	10.153	10.375	10.546	11.093	11.776	12.253	12.594	12.228
.14	8.337	8.547	8.896	9.203	9.523	9.798	10.021	10.199	10.620	11.187	11.632	11.972	11.646
.15	8.106	8.299	8.603	8.888	9.186	9.449	9.671	9.854	10.180	10.648	11.058	11.388	11.102
.16	7.877	8.055	8.320	8.581	8.857	9.109	9.328	9.512	9.770	10.155	10.528	10.845	10.597
.17	7.652	7.815	8.046	8.285	8.539	8.779	8.991	9.177	9.386	9.702	10.038	10.339	10.128
.18	7.431	7.579	7.781	7.999	8.233	8.459	8.666	8.849	9.023	9.285	9.586	9.868	9.691
.19	7.214	7.350	7.526	7.724	7.939	8.151	8.350	8.531	8.681	8.899	9.168	9.430	9.285
.20	7.003	7.128	7.282	7.461	7.658	7.856	8.046	8.223	8.356	8.540	8.780	9.022	8.906
.22	6.598	6.702	6.822	6.969	7.132	7.303	7.474	7.639	7.754	7.891	8.083	8.287	8.221
.24	6.216	6.305	6.399	6.520	6.654	6.800	6.952	7.102	7.208	7.318	7.474	7.645	7.617
.25	6.035	6.116	6.201	6.310	6.432	6.567	6.709	6.852	6.954	7.055	7.196	7.353	7.341
.26	5.859	5.934	6.011	6.110	6.221	6.345	6.477	6.612	6.712	6.807	6.935	7.079	7.081

.28	5.525	5.591	5.654	5.736	5.828	5.933	6.047	6.166	6.261	6.347	6.455	6.578	6.600
.30	5.214	5.272	5.327	5.395	5.472	5.560	5.658	5.762	5.852	5.931	6.025	6.129	6.167
.32	4.924	4.976	5.025	5.083	5.148	5.222	5.305	5.397	5.480	5.555	5.637	5.727	5.775
.34	4.654	4.702	4.746	4.797	4.852	4.915	4.987	5.065	5.141	5.212	5.285	5.364	5.418
.35	4.526	4.572	4.614	4.662	4.714	4.772	4.838	4.912	4.984	5.053	5.122	5.196	5.252
.36	4.403	4.447	4.488	4.533	4.581	4.636	4.697	4.765	4.834	4.900	4.966	5.036	5.093
.38	4.169	4.211	4.249	4.290	4.333	4.380	4.433	4.492	4.555	4.616	4.675	4.738	4.796
.40	3.952	3.991	4.028	4.066	4.104	4.146	4.192	4.244	4.300	4.356	4.410	4.466	4.524
.42	3.750	3.787	3.823	3.858	3.893	3.931	3.972	4.017	4.067	4.118	4.168	4.218	4.275
.44	3.562	3.597	3.632	3.665	3.698	3.732	3.769	3.808	3.854	3.901	3.946	3.992	4.046
.45	3.472	3.507	3.541	3.573	3.606	3.639	3.673	3.711	3.754	3.798	3.842	3.885	3.938
.46	3.386	3.420	3.454	3.485	3.517	3.548	3.582	3.617	3.658	3.700	3.742	3.784	3.835
.48	3.223	3.256	3.288	3.318	3.348	3.378	3.408	3.441	3.477	3.516	3.554	3.592	3.641
.50	3.070	3.102	3.133	3.162	3.191	3.219	3.248	3.277	3.311	3.346	3.381	3.416	3.462
.55	2.732	2.760	2.789	2.816	2.842	2.868	2.893	2.918	2.945	2.974	3.003	3.032	3.071
.60	2.446	2.471	2.497	2.522	2.546	2.570	2.593	2.616	2.639	2.663	2.687	2.712	2.744
.65	2.203	2.225	2.248	2.271	2.293	2.315	2.337	2.358	2.378	2.399	2.421	2.442	2.470
.70	1.995	2.015	2.035	2.055	2.076	2.096	2.116	2.135	2.154	2.173	2.193	2.212	2.235
.80	1.661	1.676	1.692	1.708	1.725	1.742	1.758	1.775	1.791	1.808	1.824	1.840	1.857
.90	1.407	1.419	1.431	1.444	1.457	1.471	1.485	1.499	1.513	1.527	1.541	1.554	1.568
1.00	1.208	1.218	1.228	1.239	1.249	1.260	1.272	1.283	1.295	1.307	1.318	1.330	1.342
1.10	1.048	1.057	1.066	1.075	1.084	1.093	1.102	1.112	1.122	1.132	1.142	1.152	1.161
1.20	0.918	0.926	0.934	0.942	0.949	0.957	0.965	0.974	0.982	0.990	0.999	1.007	1.016
1.30	0.809	0.816	0.824	0.831	0.838	0.846	0.853	0.860	0.867	0.874	0.882	0.889	0.896
1.40	0.717	0.724	0.731	0.738	0.745	0.752	0.758	0.765	0.771	0.778	0.784	0.791	0.797
1.50	0.639	0.646	0.653	0.659	0.666	0.672	0.678	0.684	0.690	0.696	0.702	0.708	0.714
1.60	0.572	0.579	0.585	0.591	0.598	0.603	0.609	0.615	0.621	0.626	0.632	0.637	0.643
1.70	0.514	0.521	0.527	0.533	0.538	0.544	0.550	0.555	0.561	0.566	0.571	0.576	0.581
1.80	0.465	0.471	0.476	0.482	0.488	0.493	0.498	0.503	0.508	0.513	0.518	0.523	0.528
1.90	0.422	0.427	0.432	0.438	0.443	0.448	0.453	0.458	0.463	0.468	0.472	0.477	0.481
2.00	0.384	0.389	0.394	0.399	0.404	0.409	0.413	0.418	0.423	0.427	0.432	0.436	0.440

续表 D.1

元素 Z (sinθ)/λ	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98
0.00	19.119	18.759	18.191	17.840	17.710	17.406	16.841
.01	19.047						
.02	18.825						
.03	18.470						
.04	17.999	17.70	17.10	16.80	16.80	16.53	16.28
.05	17.436	17.16	16.55	16.28	16.33	16.08	15.85
.06	16.805	16.55	15.95	15.70	15.80	15.58	15.37
.07	16.131	15.91	15.31	15.09	15.24	15.04	14.84
.08	15.436	15.25	14.65	14.47	14.66	14.48	14.30
.09	14.738	14.58	14.00	13.84	14.06	13.91	13.75
.10	14.052	13.92	13.37	13.24	13.47	13.33	13.20
.11	13.389	13.28	12.76	12.65	12.90	12.78	12.66
.12	12.756	12.665	12.191	12.095	12.344	12.241	12.135
.13	12.157	12.085	11.653	11.572	11.817	11.729	11.637
.14	11.595	11.540	11.149	11.083	11.319	11.243	11.164
.15	11.069	11.029	10.679	10.626	10.848	10.784	10.716
.16	10.579	10.551	10.243	10.200	10.407	10.353	10.294
.17	10.122	10.104	9.836	9.803	9.993	9.948	9.898
.18	9.696	9.688	9.457	9.433	9.605	9.568	9.527
.19	9.299	9.300	9.102	9.086	9.241	9.212	9.178
.20	8.928	8.936	8.770	8.760	8.900	8.878	8.850
.22	8.254	8.275	8.163	8.164	8.277	8.266	8.249
.24	7.659	7.689	7.619	7.631	7.721	7.720	7.713
.25	7.387	7.420	7.368	7.384	7.465	7.468	7.466
.26	7.129	7.165	7.129	7.148	7.222	7.229	7.231

.28	6.652	6.694	6.683	6.708	6.770	6.784	6.793
.30	6.221	6.266	6.274	6.304	6.358	6.378	6.393
.32	5.830	5.878	5.899	5.933	5.981	6.006	6.026
.34	5.473	5.523	5.553	5.591	5.635	5.664	5.687
.35	5.307	5.357	5.391	5.429	5.472	5.502	5.528
.36	5.148	5.197	5.235	5.274	5.316	5.347	5.374
.38	4.850	4.899	4.940	4.981	5.021	5.055	5.084
.40	4.576	4.625	4.669	4.710	4.749	4.784	4.815
.42	4.325	4.372	4.417	4.459	4.497	4.532	4.565
.44	4.094	4.140	4.185	4.226	4.263	4.299	4.333
.45	3.985	4.030	4.076	4.116	4.152	4.189	4.222
.46	3.881	3.925	3.970	4.010	4.046	4.082	4.116
.48	3.685	3.727	3.771	3.810	3.844	3.880	3.914
.50	3.503	3.543	3.586	3.624	3.657	3.693	3.726
.55	3.106	3.141	3.179	3.213	3.244	3.277	3.309
.60	2.775	2.805	2.839	2.869	2.897	2.927	2.957
.65	2.495	2.522	2.551	2.578	2.603	2.630	2.657
.70	2.257	2.280	2.306	2.330	2.352	2.376	2.400
.80	1.875	1.893	1.912	1.930	1.949	1.968	1.987
.90	1.582	1.597	1.611	1.626	1.641	1.657	1.673
1.00	1.353	1.365	1.377	1.389	1.402	1.415	1.427
1.10	1.171	1.181	1.191	1.201	1.212	1.222	1.233
1.20	1.024	1.033	1.041	1.049	1.058	1.067	1.076
1.30	0.904	0.911	0.918	0.926	0.933	0.941	0.948
1.40	0.803	0.810	0.816	0.823	0.830	0.836	0.843
1.50	0.720	0.725	0.731	0.737	0.743	0.748	0.754
1.60	0.649	0.653	0.659	0.664	0.669	0.674	0.679
1.70	0.585	0.591	0.596	0.601	0.606	0.611	0.615
1.80	0.534	0.537	0.542	0.547	0.551	0.555	0.560
1.90	0.485	0.490	0.495	0.499	0.503	0.507	0.511
2.00	0.443	0.449	0.453	0.457	0.461	0.465	0.469

表D.2 对中，重原子用托马斯-弗米-狄拉克统计模型的计算值

元素 Z $(\sin\theta)/\lambda$	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33
0.00	5.4	5.6	5.8	5.9	6.1	6.2	6.4	6.5	6.7	6.8	7.0	7.2	7.3	7.5
0.05*	5.08	5.27	5.46	5.65	5.84	5.93	6.13	6.32	6.41	6.61	6.70	6.89	7.09	7.18
0.10	4.57	4.72	4.88	5.03	5.17	5.34	5.48	5.62	5.74	5.89	6.03	6.15	6.29	6.41
0.15	3.85	3.98	4.12	4.24	4.37	4.49	4.62	4.73	4.85	4.97	5.08	5.20	5.32	5.43
0.20	3.13	3.24	3.35	3.45	3.56	3.66	3.76	3.87	3.97	4.06	4.16	4.25	4.35	4.44
0.25	2.52	2.61	2.70	2.79	2.88	2.97	3.05	3.14	3.22	3.30	3.38	3.46	3.54	3.62
0.30	2.06	2.14	2.21	2.29	2.36	2.43	2.51	2.58	2.65	2.72	2.79	2.86	2.93	2.99
0.35	1.72	1.78	1.85	1.91	1.98	2.04	2.10	2.16	2.23	2.29	2.35	2.41	2.46	2.52
0.40	1.45	1.51	1.57	1.62	1.68	1.73	1.79	1.84	1.89	1.95	2.00	2.05	2.10	2.15
0.50	1.07	1.12	1.16	1.20	1.25	1.29	1.33	1.37	1.41	1.45	1.49	1.53	1.57	1.61
0.60	0.82	0.86	0.89	0.93	0.96	0.99	1.03	1.06	1.09	1.13	1.16	1.19	1.22	1.25
0.70	0.65	0.68	0.71	0.74	0.76	0.79	0.82	0.84	0.87	0.90	0.92	0.95	0.97	1.00
0.80	0.53	0.55	0.57	0.60	0.62	0.64	0.66	0.69	0.71	0.73	0.75	0.77	0.79	0.82
0.90	0.44	0.45	0.47	0.49	0.51	0.53	0.55	0.57	0.59	0.60	0.62	0.64	0.66	0.68
1.00	0.37	0.38	0.40	0.41	0.43	0.45	0.46	0.48	0.49	0.51	0.52	0.54	0.56	0.57
1.10	0.31	0.32	0.34	0.35	0.37	0.38	0.39	0.41	0.42	0.43	0.45	0.46	0.47	0.49
1.20	0.27	0.28	0.29	0.30	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42
1.30	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37
1.40	0.20	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30	0.31	0.31	0.32
1.50	0.18	0.19	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.25	0.26	0.27	0.28	0.29

续表 D.2

元素 Z $(\sin\theta)/\lambda$	Se 34	Br 35	Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Te 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47
0.00	7.6	7.8	7.9	8.0	8.2	8.3	8.5	8.6	8.7	8.9	9.0	9.1	9.3	9.4
0.05*	7.37	7.47	7.56	7.75	7.85	8.04	8.14	8.23	8.42	8.52	8.62	8.81	8.90	9.00
0.10	6.56	6.68	6.80	6.92	7.04	7.16	7.28	7.40	7.52	7.63	7.75	7.85	7.97	8.07
0.15	5.53	5.63	5.74	5.85	5.96	6.06	6.16	6.27	6.36	6.47	6.56	6.66	6.75	6.85
0.20	4.54	4.63	4.71	4.80	4.89	4.98	5.06	5.15	5.24	5.31	5.40	5.48	5.56	5.64
0.25	3.70	3.78	3.85	3.93	4.00	4.07	4.15	4.22	4.29	4.36	4.43	4.50	4.57	4.64
0.30	3.06	3.13	3.19	3.26	3.32	3.38	3.45	3.51	3.57	3.63	3.69	3.75	3.81	3.87
0.35	2.58	2.64	2.69	2.75	2.80	2.86	2.91	2.97	3.02	3.08	3.13	3.18	3.23	3.28
0.40	2.20	2.25	2.31	2.35	2.40	2.45	2.50	2.54	2.59	2.64	2.68	2.73	2.77	2.82
0.50	1.65	1.69	1.73	1.77	1.80	1.84	1.88	1.92	1.95	1.99	2.03	2.06	2.10	2.13
0.60	1.28	1.32	1.35	1.38	1.41	1.44	1.47	1.50	1.53	1.56	1.58	1.61	1.64	1.67
0.70	1.02	1.05	1.08	1.10	1.13	1.15	1.17	1.20	1.22	1.25	1.27	1.30	1.32	1.34
0.80	0.84	0.86	0.88	0.90	0.92	0.94	0.96	0.98	1.00	1.02	1.04	1.06	1.08	1.10
0.90	0.70	0.71	0.73	0.75	0.77	0.78	0.80	0.82	0.84	0.85	0.87	0.89	0.90	0.92
1.00	0.59	0.60	0.62	0.63	0.65	0.66	0.68	0.69	0.71	0.72	0.74	0.75	0.77	0.78
1.10	0.50	0.51	0.53	0.54	0.55	0.57	0.58	0.59	0.60	0.62	0.63	0.64	0.66	0.67
1.20	0.43	0.44	0.46	0.47	0.48	0.49	0.50	0.51	0.52	0.53	0.55	0.56	0.57	0.58
1.30	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.47	0.48	0.49	0.50	0.51
1.40	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.38	0.39	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.45
1.50	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.37	0.38	0.39	0.40

续表 D.2

元素 Z (sinθ)/λ	Cd 48	In 49	Sn 50	Sd 51	Te 52	I 53	Xe 54	Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61
0.00	9.5	9.6	9.8	9.9	10.0	10.1	10.2	10.4	10.5	10.6	10.7	10.8	10.9	11.0
0.05*	9.19	9.29	9.38	9.48	9.57	9.77	9.86	9.96	10.05	10.15	10.24	10.44	10.53	10.63
0.10	8.19	8.31	8.40	8.50	8.62	8.71	8.81	8.93	9.02	9.12	9.21	9.31	9.41	9.53
0.15	6.95	7.03	7.13	7.22	7.31	7.39	7.49	7.57	7.66	7.75	7.84	7.92	8.01	8.10
0.20	5.72	5.80	5.88	5.95	6.03	6.11	6.19	6.26	6.34	6.40	6.49	6.56	6.63	6.70
0.25	4.71	4.78	4.84	4.91	4.97	5.04	5.10	5.17	5.23	5.30	5.36	5.42	5.48	5.55
0.30	3.93	3.99	4.05	4.10	4.16	4.22	4.27	4.33	4.39	4.44	4.50	4.55	4.60	4.66
0.35	3.34	3.39	3.44	3.49	3.54	3.59	3.64	3.68	3.73	3.78	3.83	3.88	3.93	3.97
0.40	2.86	2.91	2.95	3.00	3.04	3.08	3.13	3.17	3.21	3.26	3.30	3.34	3.38	3.43
0.50	2.17	2.20	2.24	2.27	2.31	2.34	2.38	2.41	2.45	2.48	2.51	2.55	2.58	2.61
0.60	1.71	1.73	1.76	1.79	1.81	1.84	1.87	1.90	1.93	1.95	1.98	2.01	2.03	2.06
0.70	1.37	1.39	1.41	1.44	1.46	1.48	1.51	1.53	1.55	1.57	1.60	1.62	1.64	1.66
0.80	1.12	1.14	1.16	1.18	1.20	1.22	1.24	1.26	1.28	1.30	1.32	1.33	1.35	1.37
0.90	0.94	0.95	0.97	0.99	1.00	1.02	1.04	1.05	1.07	1.09	1.10	1.12	1.13	1.15
1.00	0.79	0.81	0.82	0.84	0.85	0.87	0.88	0.89	0.91	0.92	0.94	0.95	0.96	0.98
1.10	0.68	0.69	0.71	0.72	0.73	0.74	0.76	0.77	0.78	0.79	0.80	0.82	0.83	0.84
1.20	0.59	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64	0.66	0.67	0.68	0.69	0.70	0.71	0.72	0.73
1.30	0.52	0.53	0.54	0.55	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64
1.40	0.46	0.46	0.47	0.48	0.49	0.50	0.51	0.52	0.52	0.53	0.54	0.55	0.56	0.57
1.50	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.44	0.45	0.46	0.47	0.47	0.48	0.49	0.50	0.50

续表 D.2

元素 Z $(\sin\theta)/\lambda$	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75
0.00	11.1	11.2	11.4	11.5	11.6	11.7	11.8	11.9	12.0	12.1	12.2	12.3	12.4	12.5
0.05*	10.72	10.82	10.92	11.01	11.11	11.20	11.30	11.49	11.59	11.68	11.78	11.87	11.97	12.06
0.10	9.62	9.72	9.79	9.88	9.98	10.08	10.17	10.27	10.36	10.44	10.53	10.63	10.72	10.79
0.15	8.17	8.25	8.34	8.42	8.50	8.58	8.66	8.74	8.82	8.90	8.98	9.05	9.13	9.21
0.20	6.77	6.85	6.91	6.98	7.05	7.12	7.19	7.26	7.33	7.40	7.46	7.53	7.59	7.66
0.25	5.61	5.67	5.73	5.79	5.85	5.91	5.97	6.03	6.09	6.15	6.20	6.26	6.32	6.38
0.30	4.71	4.77	4.82	4.87	4.92	4.98	5.03	5.08	5.13	5.18	5.23	5.28	5.33	5.38
0.35	4.02	4.07	4.11	4.16	4.20	4.25	4.30	4.34	4.39	4.43	4.48	4.52	4.56	4.61
0.40	3.47	3.51	3.55	3.59	3.63	3.67	3.71	3.75	3.79	3.83	3.87	3.91	3.95	3.99
0.50	2.65	2.68	2.71	2.74	2.78	2.81	2.84	2.87	2.91	2.94	2.97	3.00	3.03	3.06
0.60	2.09	2.11	2.14	2.17	2.19	2.22	2.25	2.27	2.30	2.32	2.35	2.38	2.40	2.43
0.70	1.69	1.71	1.73	1.75	1.77	1.80	1.82	1.84	1.86	1.88	1.90	1.93	1.95	1.97
0.80	1.39	1.41	1.43	1.45	1.47	1.48	1.50	1.52	1.54	1.56	1.58	1.59	1.61	1.63
0.90	1.17	1.18	1.20	1.21	1.23	1.25	1.26	1.28	1.29	1.31	1.32	1.34	1.35	1.37
1.00	0.99	1.00	1.02	1.03	1.05	1.06	1.07	1.09	1.10	1.11	1.13	1.14	1.15	1.17
1.10	0.85	0.86	0.88	0.89	0.90	0.91	0.92	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99	1.01
1.20	0.74	0.75	0.76	0.77	0.78	0.79	0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.85	0.86	0.87
1.30	0.65	0.66	0.67	0.68	0.69	0.70	0.70	0.71	0.72	0.73	0.74	0.75	0.76	0.77
1.40	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.61	0.62	0.63	0.64	0.65	0.66	0.66	0.67	0.68
1.50	0.51	0.52	0.53	0.53	0.54	0.55	0.56	0.56	0.57	0.58	0.58	0.59	0.60	0.61

元素 Z (sinθ)/λ	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	Fr 87	Ra 88	Ac 89
0.00	12.6	12.7	12.8	12.9	13.0	13.1	13.2	13.2	13.3	13.4	13.5	13.6	13.7	13.8
0.05*	12.16	12.26	12.35	12.45	12.54	12.64	12.69	12.75	12.83	12.93	13.02	13.12	13.22	13.31
0.10	10.89	10.96	11.06	11.13	11.23	11.32	11.39	11.49	11.56	11.66	11.73	11.80	11.90	11.97
0.15	9.29	9.36	9.44	9.51	9.58	9.66	9.74	9.81	9.87	9.95	10.02	10.10	10.16	10.24
0.20	7.72	7.79	7.86	7.92	7.98	8.05	8.11	8.18	8.24	8.30	8.36	8.42	8.49	8.55
0.25	6.43	6.49	6.55	6.60	6.66	6.71	6.77	6.82	6.88	6.93	6.98	7.04	7.09	7.14
0.30	5.43	5.48	5.53	5.58	5.63	5.68	5.72	5.77	5.82	5.87	5.92	5.96	6.01	6.06
0.35	4.65	4.70	4.74	4.78	4.83	4.87	4.91	4.95	4.99	5.04	5.08	5.12	5.16	5.20
0.40	4.03	4.07	4.11	4.14	4.18	4.22	4.26	4.30	4.33	4.37	4.41	4.44	4.48	4.52
0.50	3.09	3.12	3.16	3.19	3.22	3.25	3.28	3.31	3.34	3.37	3.40	3.43	3.46	3.49
0.60	2.45	2.48	2.50	2.53	2.55	2.58	2.60	2.63	2.65	2.68	2.70	2.73	2.75	2.78
0.70	1.99	2.01	2.03	2.05	2.07	2.10	2.12	2.14	2.16	2.18	2.20	2.22	2.24	2.27
0.80	1.65	1.66	1.68	1.70	1.72	1.74	1.75	1.77	1.79	1.81	1.82	1.84	1.86	1.87
0.90	1.38	1.40	1.42	1.43	1.45	1.46	1.48	1.49	1.51	1.52	1.54	1.55	1.56	1.58
1.00	1.18	1.19	1.21	1.22	1.23	1.25	1.26	1.27	1.28	1.30	1.31	1.32	1.34	1.35
1.10	1.02	1.03	1.04	1.05	1.06	1.07	1.09	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16
1.20	0.89	0.90	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99	1.00	1.01	1.02
1.30	0.78	0.79	0.80	0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.85	0.86	0.87	0.88	0.88	0.89
1.40	0.69	0.70	0.70	0.71	0.72	0.73	0.74	0.74	0.75	0.76	0.77	0.78	0.78	0.79
1.50	0.61	0.62	0.63	0.64	0.64	0.65	0.66	0.66	0.67	0.68	0.69	0.69	0.70	0.71

续表 D.2

元素 Z (sinθ)/λ	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	103	104
0.00	13.9	14.0	14.1	14.2	14.3	14.4	14.4	14.5	14.6	14.7	14.8	14.9	15.0	15.1	15.2
0.05*	13.41	13.50	13.60	13.69	13.77	13.83	13.90	13.98	14.08	14.17	14.27	14.37	14.46	14.56	14.66
0.10	12.04	12.14	12.21	12.28	12.38	12.45	12.52	12.59	12.69	12.76	12.83	12.90	12.96	12.05	12.12
0.15	10.30	10.37	10.45	10.51	10.59	10.65	10.71	10.79	10.85	10.92	10.99	11.05	11.12	11.18	11.25
0.20	8.61	8.67	8.73	8.79	8.85	8.91	8.97	9.03	9.09	9.14	9.20	9.26	9.33	9.37	9.43
0.25	7.20	7.25	7.31	7.35	7.41	7.46	7.51	7.56	7.61	7.67	7.72	7.77	7.82	7.86	7.91
0.30	6.10	6.15	6.19	6.24	6.28	6.33	6.38	6.42	6.47	6.51	6.56	6.60	6.64	6.69	6.73
0.35	5.24	5.28	5.33	5.37	5.41	5.45	5.49	5.53	5.57	5.61	5.65	5.69	5.73	5.76	5.80
0.40	4.55	4.59	4.63	4.66	4.70	4.74	4.77	4.81	4.84	4.88	4.91	4.95	4.98	5.02	5.05
0.50	3.52	3.55	3.58	3.61	3.63	3.66	3.69	3.72	3.75	3.78	3.81	3.84	3.87	3.89	3.92
0.60	2.80	2.82	2.85	2.87	2.90	2.92	2.94	2.97	2.99	3.01	3.04	3.06	3.09	3.11	3.13
0.70	2.29	2.31	2.33	2.35	2.37	2.39	2.41	2.43	2.45	2.47	2.49	2.51	2.53	2.54	2.56
0.80	1.89	1.91	1.93	1.94	1.96	1.98	1.99	2.01	2.03	2.04	2.06	2.08	2.10	2.11	2.13
0.90	1.59	1.61	1.62	1.64	1.65	1.67	1.68	1.70	1.71	1.73	1.74	1.75	1.77	1.78	1.80
1.00	1.36	1.37	1.39	1.40	1.41	1.43	1.44	1.45	1.46	1.48	1.49	1.50	1.51	1.53	1.54
1.10	1.18	1.19	1.20	1.21	1.22	1.23	1.24	1.25	1.26	1.28	1.29	1.30	1.31	1.32	1.33
1.20	1.03	1.04	1.04	1.05	1.06	1.07	1.08	1.09	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16
1.30	0.90	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.95	0.96	0.97	0.98	0.99	1.00	1.01	1.01	1.02
1.40	0.80	0.81	0.82	0.82	0.83	0.84	0.85	0.85	0.86	0.87	0.88	0.88	0.89	0.90	0.91
1.50	0.71	0.72	0.73	0.73	0.74	0.75	0.76	0.76	0.77	0.78	0.78	0.79	0.80	0.80	0.81

* 这一行小数点后第二位不准确